

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
DE PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

par

Bernard CHAMPAGNON

ETUDE

SOUS CONTRAINTE DE LA TRANSITION $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$
DE L'ION V^{3+} DANS LE CORINDON α - Al_2O_3 :
EFFET JAHN-TELLER

Soutenue le 13 Décembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J. JANIN Président

SERUGHETTI
MERLE D'AUBIGNÉ. } Examineurs
DUVAL }

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, qual Gailleton, 42

1972

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
DE PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

par

Bernard CHAMPAGNON

ETUDE

**SOUS CONTRAINTE DE LA TRANSITION $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$
DE L'ION V^{3+} DANS LE CORINDON α - Al_2O_3 :
EFFET JAHN-TELLER**

Soutenue le 13 Décembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J. JANIN Président

SERUGHETTI
MERLE D'AUBIGNÉ
DUVAL } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

—
1972

Président : M. le Professeur J. BOIDIN
1er Vice-Président : M. le Professeur R. TOURAINÉ
2me Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-assistant
3me Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

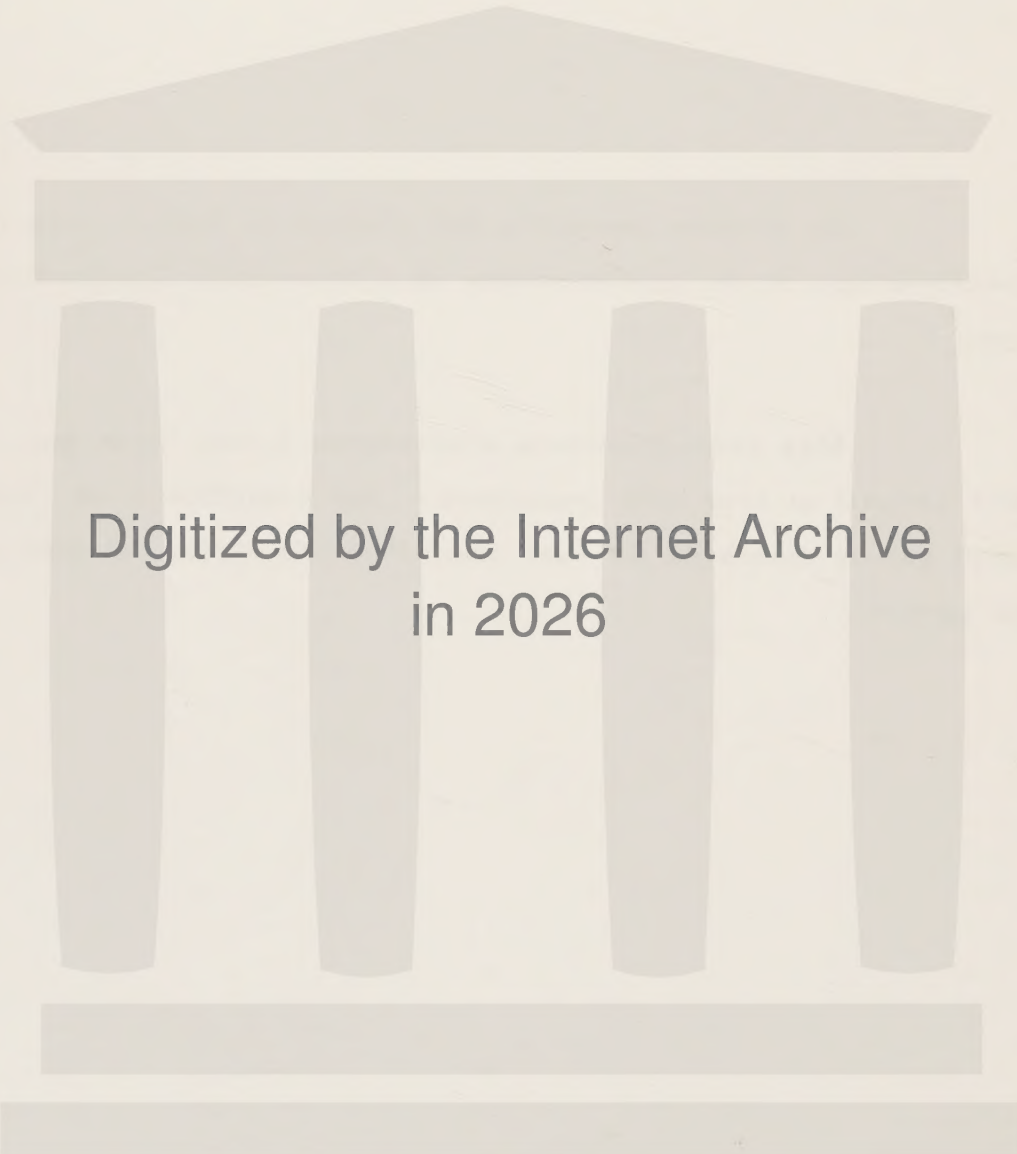
UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U. E. R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U. E. R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U. E. R. médicale Lyon-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U. E. R. médicale Lyon-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U. E. R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U. E. R. des Techniques de Réadaptation	N.
U. E. R. de Biologie Humaine	M. J. C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U. E. R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E. P. S.
U. E. R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U. E. R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U. E. R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U. E. R. de Chimie et Biochimie	Mlle le Professeur D. GAUTHERON
U. E. R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U. E. R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U. E. R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U. E. R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J. H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie I	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université Claude-Bernard Lyon I.

Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui, par leur accueil et leur aide quotidienne, ont contribué à sa réalisation, ainsi qu'aux membres du Jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu lui porter.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0027

PREMIERE PARTIE : ETUDE THEORIQUE.

CHAPITRE I : Effet Jahn-Teller sur un état triplet en symétrie cubique.

- 1.1 Modes de vibration d'un octaèdre.
- 1.2 Interaction avec un mode e_g .
- 1.3 Interaction avec un mode t_{2g} .
- 1.4 Interaction à la fois avec les modes e_g et t_{2g} .

CHAPITRE II : Effet Jahn-Teller en symétrie trigonale.

- 2.1 Symétrie trigonale du corindon (α - Al_2O_3).
- 2.2 Interaction avec un mode e_g (symétrie C_{3v}).
- 2.3 Interaction avec un mode t_{2g} (symétrie C_{3v}).
- 2.4 Couplage égal avec e_g et t_{2g} (symétrie C_{3v}).

CHAPITRE III : Effet d'une déformation élastique.

- 3.1 Hamiltonien d'interaction.
- 3.2 Calcul des constantes t , c , b , a .

CHAPITRE IV : Déplacement thermique de la raie sans phonon.

- 4.1 Peuplement des niveaux vibrationnels supérieurs.
- 4.2 Dilatation du réseau.

DEUXIEME PARTIE : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET
PRINCIPE DES MESURES.

CHAPITRE I : Description du dispositif.

- 1.1 Chaîne de mesure.
- 1.2 Presse pneumatique.
- 1.3 Mesures à température variable.

CHAPITRE II : Modulation de la polarisation.

- 2.1 Effet de la modulation.
- 2.2 Réalisation pratique.

...

TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET INTERPRETATION.

CHAPITRE 1 : Résultats expérimentaux.

- 1.1 Etude pièzospectroscopique de ${}^3A_2 \longrightarrow {}^3T_2$.
- 1.2 Etude pièzospectroscopique de ${}^3A_2 \longrightarrow {}^1A_1$.
- 1.3 Déplacement thermique de ${}^3A_2 \longrightarrow {}^3T_2$.

CHAPITRE 2 : Interprétation des résultats.

- 2.1 Etude de l'état fondamental 3A_2 .
- 2.2 Etude de l'état 3T_2 .
 - 2.2.1 Valeurs des constantes t, c, b, a .
 - 2.2.2 Analyse de la bande.
 - 2.2.3 Hypothèse d'un couplage égal avec les modes e_g et t_{2g} .
 - Méthode des moments.
 - Déformations.
 - 2.2.4 Hypothèse d'un couplage $e_g + e'$.
 - Déformation et puits de potentiel.
 - Méthode des moments.

RESUME ET CONCLUSION.

APPENDICE I : 1°- Calcul de $\frac{V_t}{V_e}$

$$2^\circ - \text{Calcul de } V_A = - \frac{t}{R \sqrt{6}}$$

APPENDICE II : Calcul du deuxième moment M_2 .

Le couplage linéaire entre les électrons et le mouvement des noyaux est capable de lever la dégénérescence des états électroniques. JAHN et TELLER ont montré en effet que sauf pour les molécules linéaires il existait toujours un mode normal de vibration capable de lever la dégénérescence d'un niveau. Lorsqu'on étudie un "ion dopant" dans une matrice cristalline, ce qui est le cas d'un cristal de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans lequel un ion Al^{3+} est remplacé par un ion V^{3+} , les niveaux d'énergie du vanadium sont soumis à cette interaction linéaire. Cet effet spontané, appelé effet JAHN-TELLER, n'a été mis en évidence qu'en 1950 par ABRAGAM et PRYCE ^{/1/}. Depuis les travaux ont été nombreux : les étapes récentes et importantes sont dues principalement à STURGE ^{/2/}, HAM ^{/3/} et O'BRIEN ^{/4/}. Ces derniers travaux ont montré l'intérêt qu'il y a à étudier soigneusement les modes de vibration du réseau pour expliquer le comportement de l' "ion dopant". C'est au rappel de l'interaction de ces différentes vibrations que nous allons d'abord nous consacrer.

PREMIERE PARTIE :

ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE I

EFFET JAHN-TELLER SUR UN ETAT TRIPLET EN SYMETRIE CUBIQUE.

1.1 MODES DE VIBRATION D'UN OCTAEDRE.

Parmi les quinze modes normaux de vibration d'un octaèdre (réf.2, page 102), les modes pairs peuvent être classés en trois représentations suivant les transformations du groupe cubique (tableau I).

A_{1g}	α_{1g}	$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5 + Z_3 - Z_6)$
E_g	e_g	$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} (2Z_3 - 2Z_6 - X_1 + X_4 - Y_2 + Y_5)$ $Q_\epsilon = \frac{1}{2} (X_1 - X_4 - Y_2 + Y_5)$
T_{2g}	t_{2g}	$Q_\xi = \frac{1}{2} (Z_2 - Z_5 + Y_3 - Y_6)$ $Q_\eta = \frac{1}{2} (X_3 - X_6 + Z_1 - Z_4)$ $Q_\zeta = \frac{1}{2} (Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5)$

Tableau I

La théorie des groupes montre qu'un état triplet orbital T_2 pourra en symétrie cubique, être couplé à des vibrations telles que :

$$\left[T_2 \times T_2 \right] = A_1 + E + T_2$$

Donc, les distorsions α_{1g} , e_g , t_{2g} pourront être couplées à l'état T_2 . La première est totalement symétrique, c'est-à-dire que les ions s'écartent tous de la même distance de l'ion dopant. La symétrie cubique n'est donc pas modifiée : il se produit un simple déplacement des niveaux d'énergie.

1.2 INTERACTION AVEC UN MODE e_g :

Deux coordonnées collectives Q_θ et Q_ϵ correspondent à la représentation E_g du groupe cubique. Pour écrire l'hamiltonien il faut utiliser les deux matrices :

$$\epsilon_\theta = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \epsilon_\epsilon = \begin{bmatrix} -3/2 & 0 & 0 \\ 0 & 3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

écrites sur la base de la représentation T_2 , c'est-à-dire sur les fonctions ψ_ξ , ψ_η , ψ_ζ . ϵ_θ et ϵ_ϵ se transforment comme ψ_θ et ψ_ϵ fonctions de base de la représentation E. On a :

$$(1) \quad H = (E_0 + T) I + \bar{v}_E (Q_\theta \epsilon_\theta + Q_\epsilon \epsilon_\epsilon) + \frac{1}{2} \mu \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2)$$

T représente l'énergie cinétique des noyaux, ω_E la fréquence de la vibration e_g et E_0 l'énergie du système en l'absence d'interaction électron-noyau. Les matrices ϵ_θ et ϵ_ϵ sont diagonales dans la base choisie : les fonctions d'onde électroniques ne sont pas mélangées par effet Jahn-Teller et donc les fonctions d'onde vibroniques sont de simples produits de Born-Oppenheimer.

$$\Psi_i = \psi_i \Phi_i$$

Ψ_i fonction d'onde vibronique
 ϕ_i fonction d'onde électronique
 et Φ_i fonction d'onde vibrationnelle (vibration des noyaux).

La valeur propre d'un opérateur électronique non diagonal pris entre deux fonctions Ψ_i et Ψ_j est multiplié par l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles K .

$$K = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$$

Comme on a toujours $K \leq 1$ l'opérateur sera donc réduit. On appelle K facteur de réduction de Ham.

Si l'on suppose que les noyaux sont soumis à un potentiel harmonique on peut calculer :

$$(2) \quad K(T_1) = K(T_2) = e^{-\frac{3}{2} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega_E}}$$

E_{JT} désigne l'abaissement d'énergie dû à l'effet Jahn-Teller.

$$E_{JT} = \frac{V_E^2}{2 \mu \omega_E^2}$$

Dans (2) on note $K(T_1)$ et $K(T_2)$ car tout opérateur se transformant comme les représentations T_1 ou T_2 du groupe cubique n'est pas diagonal : il est donc réduit par effet Ham. Par contre un opérateur se transformant comme E est diagonal, c'est-à-dire que :

$$K(E) = \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1$$

1.3 INTERACTION AVEC UN MODE T_{2g}

Trois coordonnées de vibration Q_ξ , Q_η , Q_ζ correspondent à la vibration trois fois dégénérée t_{2g} . Les matrices permettant de décrire cette interaction sont les matrices τ_ξ , τ_η , τ_ζ non dia-

gonales sur la base $\psi_\xi, \psi_\eta, \psi_\zeta$ des 3 sous-états du niveau T_2 /3/.
L'Hamiltonien s'écrit donc :

$$(3) \quad H = (E_0 + T)I + v_T(Q_\xi \tau_\xi + Q_\eta \tau_\eta + Q_\zeta \tau_\zeta) + \frac{1}{2} \mu \omega_T^2 (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2)$$

ω_T fréquence de vibration du mode T_{2g} .

Cet hamiltonien (3) mélange les états électroniques $\psi_\xi, \psi_\eta, \psi_\zeta$.
Les bonnes fonctions d'onde électroniques de cet opérateur sont dans le cas d'un effet Jahn-Teller fort :

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_\xi + \psi_\eta + \psi_\zeta) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (-\psi_\xi - \psi_\eta + \psi_\zeta) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_\xi - \psi_\eta - \psi_\zeta) \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (-\psi_\xi + \psi_\eta - \psi_\zeta) \end{aligned}$$

Il existe quatre directions équivalentes dans le cube pour une telle distorsion t_{2g} . Le niveau fondamental est donc quatre fois dégénéré dans le cas d'un couplage fort; les fonctions d'onde vibroniques se transforment comme $A_1 + T_2$. Cependant, si le recouvrement des fonctions vibrationnelles est suffisamment important cette dégénérescence accidentelle est levée par effet tunnel (5) : le niveau fondamental est alors dans le niveau triplet T_2 tandis que le niveau A_1 est repoussé vers les énergies supérieures. En pratique c'est ce cas qui est le plus souvent valable. On peut, comme pour le mode e_g , calculer les facteurs de réduction de Ham.

$$\text{Avec} \quad E_{JT} = \frac{2}{3} \frac{V_T^2}{2 \mu \omega_T^2}, \text{ il vient :}$$

$$K(T_1) = K(E) = e^{-\frac{9}{4} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega_T}}$$

$$K(T_2) = \frac{1}{3} (2 + e^{-\frac{9}{4} \frac{E_{JT}}{\hbar \omega_T}})$$

Dans le cas d'un effet Jahn-Teller fort ($E_{JT} \gg \hbar \omega$), lorsqu'on passe d'un mode e_g à un mode t_{2g} les facteurs de réduction varient beaucoup : $K(E)$ passe de 0 à 1 alors que $K(T_2)$ varie entre 0 et $2/3$.

Quelle est la variation de ces paramètres entre ces deux limites ? C'est ce qui a été examiné par O'BRIEN /4/5/.

1.4 INTERACTION A LA FOIS AVEC LES MODES e_g ET t_{2g} .

Pour obtenir l'hamiltonien il suffit d'ajouter (1) et (3) qui correspondent respectivement aux modes e_g et t_{2g} .

$$(4) \quad H = (E_0 + T)I + v_E (Q_\theta \epsilon_\theta + Q_\epsilon \epsilon_\epsilon) + v_T (Q_\xi \tau_\xi + Q_\eta \tau_\eta + Q_\zeta \tau_\zeta) + \frac{1}{2} \mu \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + \frac{1}{2} \mu \omega_T^2 (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2)$$

Le problème se simplifie dans le cas particulier où le rapport des constantes V_E et V_T est tel que les énergies Jahn-Teller correspondantes soient égales :

$$E_{JT}(E) = E_{JT}(T_2)$$

$$\frac{V_E^2}{2 \mu \omega_E^2} = \frac{2 V_T^2}{3 \mu \omega_T^2}$$

Si l'on fait l'hypothèse supplémentaire $\omega_E = \omega_T$ on trouve :

$$\left(\frac{V_T}{V_E} \right)^2 = \frac{3}{4}$$

Les calculs d'O. BRIEN /4/ montrent alors que la surface équipotentielle est une surface sphérique dans l'espace (ρ, θ, φ) défini en

paramétrant $Q_\theta, Q_\epsilon, Q_\xi, Q_\eta, Q_\zeta$. Lorsqu'on quitte cette surface de rayon ρ_0 , la fonction d'onde étant de la forme $e^{-(\rho_0 - \rho)^2}$, la probabilité de présence décroît très rapidement ^{/5/}. Donc si on reste à la surface de cette sphère virtuelle l'équation de Schrödinger se réduit à l'équation du moment orbital :

$$L^2 \Phi = E \Phi$$

L'invariance du système dans une inversion (θ, φ) conduit à prendre une fonction vibrationnelle correspondant à une valeur de " l " impair : l'état fondamental est un état triplet ($l=1$). Les fonctions d'onde vibroniques sont alors le produit de ces fonctions d'onde vibrationnelles trois fois dégénérées par la fonction d'onde électronique du fondamental. Les facteurs de réduction sont alors :

$$K(E) = K(T_2) = \frac{2}{5} \quad K(T_1) = 0$$

La variation de ces paramètres est très rapide lorsque l'un des modes est favorisé : leur valeur permet donc de déterminer le mode prédominant même si la différence entre les deux couplages est faible.

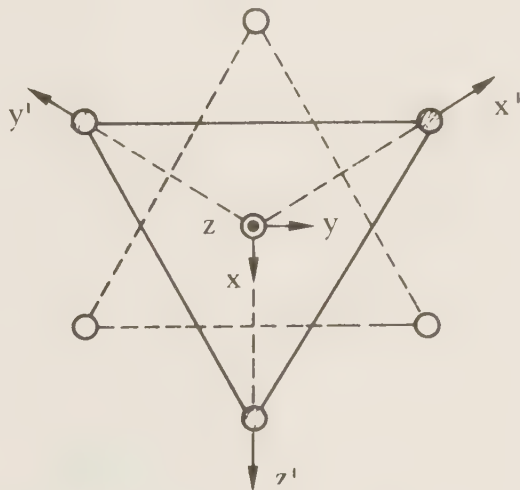
Ce qui vient d'être étudié concerne l'effet Jahn-Teller en symétrie cubique. En fait, l'ion V^{3+} dans le corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) est soumis à un champ de plus basse symétrie. Examinons donc tout d'abord cette symétrie.

CHAPITRE II

EFFET JAHN-TELLER EN SYMETRIE TRIGONALE.

2.1 SYMETRIE TRIGONALE DU CORINDON (α -Al₂O₃).

L'alumine sous sa forme α considérée ci-dessous possède la symétrie D_{3d} . L'ion dopant V^{3+} prend la place d'un ion Al^{3+}



(figure 1). Si l'on se limite aux plus proches voisins on peut définir du site de l'ion de symétrie approximativement C_{3v} . Cette symétrie est en fait C_3 car les deux triangles formés par les ions oxygène ont subi une légère rotation l'un par rapport à l'autre. C'est donc en symétrie trigonale que nous allons étudier l'ion V^{3+} .

2.2 INTERACTION AVEC UN MODE e_g (SYMETRIE C_{3v}).

L'hamiltonien s'obtient en ajoutant à (1) le potentiel trigonal V_{trig} comme perturbation :

$$(5) \quad H = (E_0 + T)I + v_E (Q_\theta \epsilon_\theta + Q_\epsilon \epsilon_\epsilon) + \frac{1}{2} \mu \omega_E^2 (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + V_{\text{trig}}$$

Pour obtenir les bonnes fonctions d'onde en symétrie trigonale C_{3v} , (5) doit être écrit sur la base ψ_{A_1} , ψ_{E_-} , ψ_{E_+} correspondant à la symétrie trigonale (9).

La matrice T permet de passer des coordonnées cubiques aux coordonnées trigonales (figure 2).

$$\begin{pmatrix} \psi_{\xi} \\ \psi_{\eta} \\ \psi_{\zeta} \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{A_1} \\ \psi_{E_+} \\ \psi_{E_-} \end{pmatrix}$$

L'hamiltonien H' est obtenu en faisant :

$$H' = T H T^{-1}$$

$$(6) \quad H' = \begin{pmatrix} -2\delta + \frac{1}{2}\mu\omega_E^2(Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + T & -\sqrt{2}V'_E Q_\theta & -\sqrt{2}V'_E Q_\epsilon \\ -\sqrt{2}V'_E Q_\theta & \delta - V_E Q_\theta + \frac{1}{2}\mu\omega_E^2(Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + T & V_E Q_\epsilon \\ -\sqrt{2}V'_E Q_\epsilon & V_E Q_\epsilon & \delta + V_E Q_\theta + \frac{1}{2}\mu\omega_E^2(Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + T \end{pmatrix}$$

avec :

$$-\sqrt{2}V'_E = \langle \psi_{A_1} | v_E | \psi_{E_+} \rangle = \langle \psi_{A_1} | v_E | \psi_{E_-} \rangle$$

$$V_E = -\langle \psi_{E_+} | v_E | \psi_{E_+} \rangle = \langle \psi_{E_-} | v_E | \psi_{E_-} \rangle$$

$$= \langle \psi_{E_-} | v_E | \psi_{E_+} \rangle$$

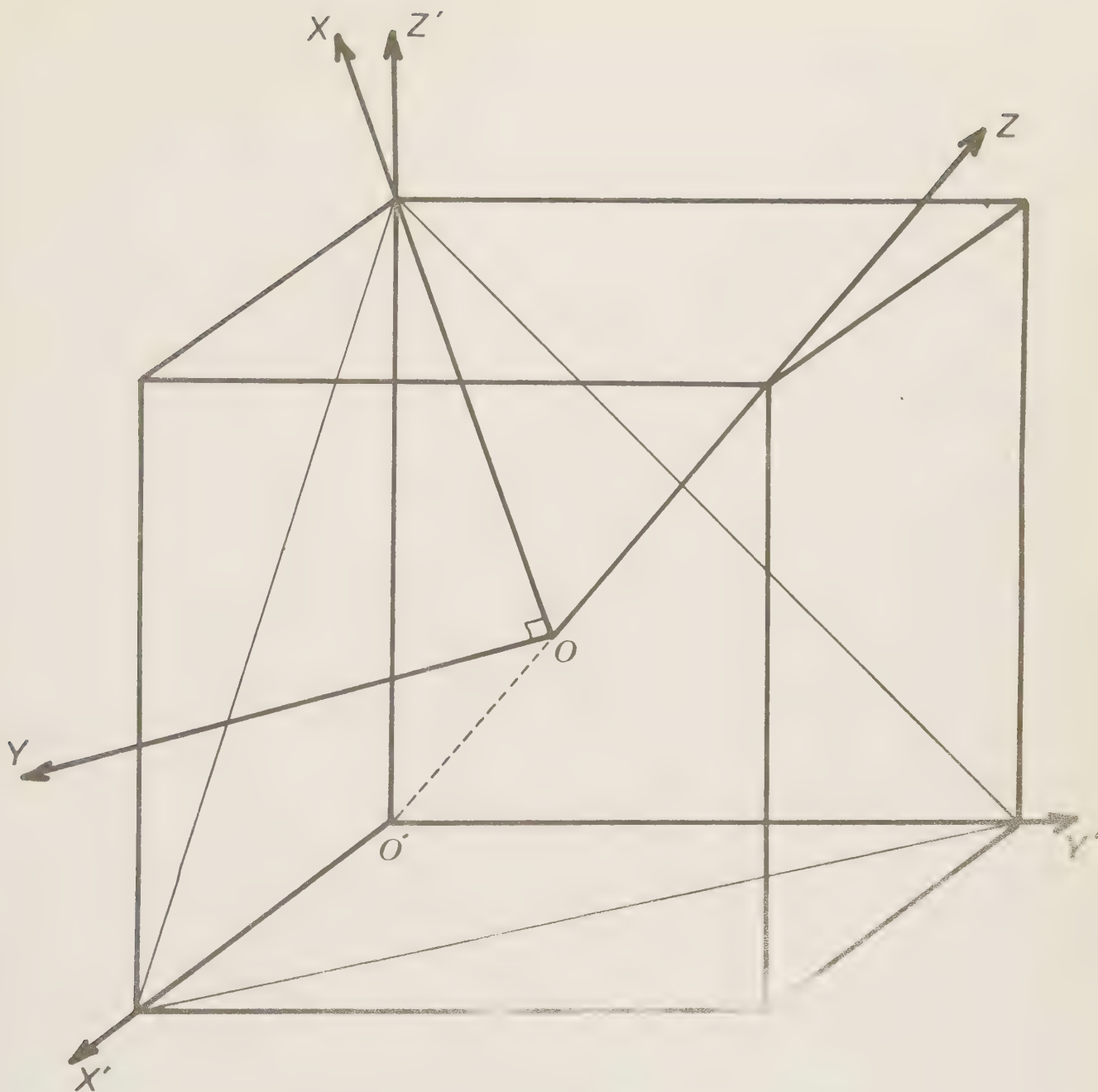


Figure 2 : Axes (X', Y', Z') de la symétrie
et (X, Y, Z) de la symétrie trigonale.

3 δ mesure la séparation des niveaux par le champ trigonal :

$$3 \delta = \frac{1}{2} \langle \psi_{A_1} | V_{\text{trig}} | \psi_{A_1} \rangle = - \langle \psi_{E_+} | V_{\text{trig}} | \psi_{E_+} \rangle$$

En symétrie cubique on a $V_E = V'_E$ et $\delta = 0$. On obtient alors trois puits de potentiel. Ils correspondent dans le plan (Q_θ, Q_ϵ) aux directions :

$$\begin{array}{l} Q_\theta \\ - 1/2 Q_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\epsilon \\ - 1/2 Q_\theta - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\epsilon \end{array}$$

Le fond de chacun des trois puits est situé sur un cercle de rayon

$$\begin{aligned} \rho = \langle \Phi_3 | Q_\theta | \Phi_3 \rangle &= \langle \Phi_2 | - \frac{1}{2} Q_\theta - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\epsilon | \Phi_2 \rangle \\ &= \langle \Phi_1 | - \frac{1}{2} Q_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\epsilon | \Phi_1 \rangle \end{aligned}$$

Les fonctions d'onde vibroniques correspondantes sont :

$$\begin{aligned} &\left[\sqrt{\frac{2}{3}} \left(- \frac{1}{2} \psi_{E_+} + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{E_-} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{A_1} \right] \Phi_1 \\ &\left[\sqrt{\frac{2}{3}} \left(- \frac{1}{2} \psi_{E_+} - \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{E_-} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{A_1} \right] \Phi_2 \\ &\left[\sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{E_+} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{A_1} \right] \Phi_3 \end{aligned}$$

En symétrie trigonale l'effet Jahn-Teller sur un état E provenant de la levée de la dégénérescence d'un état T_2 est le même que pour un état doublet en symétrie cubique si l'on suppose que le champ

trigonal est assez fort pour rendre négligeables les termes V'_E .

Le puits de potentiel possède alors la symétrie cylindrique du "chapeau mexicain"; le fond est un cercle de rayon $\rho/2$ (réf. 2, p. 117). Dans un cas intermédiaire on aura donc trois puits situés sur un cercle de rayon ρ' tel que :

$$\rho/2 \leq \rho' \leq \rho$$

avec

$$\begin{aligned} \rho' = \langle \Phi'_1 | -\frac{1}{2} Q_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\epsilon | \Phi'_1 \rangle &= \langle \Phi'_2 | -\frac{1}{2} Q_\theta - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_\epsilon | \Phi'_2 \rangle \\ &= \langle \Phi'_3 | Q_\theta | \Phi'_3 \rangle \end{aligned}$$

On suppose alors que les bonnes fonctions d'onde vibroniques gardent la même forme que dans la symétrie cubique, c'est-à-dire produit d'une fonction d'onde vibrationnelle par la fonction électronique correspondant au puits considéré.

Par exemple dans le puits correspondant à la direction Q_θ la fonction d'onde électronique diagonalise la matrice écrite sur ψ_{A_1} , ψ_{E_+} :

$$(7) \quad \begin{pmatrix} -2\delta & -\sqrt{2} V'_E Q_\theta \\ -\sqrt{2} V'_E Q_\theta & \delta - V_E Q_\theta \end{pmatrix}$$

$$\text{Elle s'écrit } \psi_3 = \alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}$$

En symétrie cubique, $\delta = 0$ et $V_E = V'_E$, on a $\alpha = \sqrt{\frac{2}{3}}$ et $\beta = \frac{1}{\sqrt{3}}$ au champ trigonal fort au contraire, $3\delta \gg V_E \rho$, on a $\alpha = 1$ et $\beta = 0$. Dans les directions $-\frac{1}{2}Q_\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}Q_\epsilon$ et $\frac{1}{2}Q_\theta - \frac{\sqrt{3}}{2}Q_\epsilon$ on obtient respectivement :

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \alpha \left(-\frac{1}{2} \psi_{E_+} + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{E_-} \right) + \beta \psi_{A_1} \\ (8) \quad \psi_2 &= \alpha \left(-\frac{1}{2} \psi_{E_+} - \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{E_-} \right) + \beta \psi_{A_1} \end{aligned}$$

Les fonctions d'onde vibroniques sont alors :

$$\psi_1 \Phi_1', \quad \psi_2 \Phi_2', \quad \psi_3 \Phi_3'$$

Elles permettent de calculer l'énergie W du système :

$$W = \langle \Phi_3' | \langle \alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1} | H' - V_{\text{trig}} | \alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1} \rangle | \Phi_3' \rangle$$

$$W = \langle \Phi_3' | \alpha^2 \langle \psi_{E_+} | v_E | \psi_{E_+} \rangle + 2\alpha\beta \langle \psi_{E_+} | v_E | \psi_{A_1} \rangle + \beta^2 \langle \psi_{A_1} | v_E | \psi_{A_1} \rangle | \Phi_3' \rangle + \frac{1}{2} \mu \omega_E^2 \rho'^2$$

$$\text{Soit } W = - (\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta) v_e \rho' + \frac{1}{2} \mu \omega_E^2 \rho'^2$$

La valeur minimale de l'énergie est donnée par :

$$\frac{dW}{d\rho'} = 0 \quad \text{soit} \quad \rho' = \frac{(\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta)}{2} \frac{v_e}{\mu \omega_E}$$

Cette énergie minimale correspond à l'abaissement d'énergie dû à l'effet Jahn-Teller : c'est l'énergie Jahn-Teller :

$$(9) \quad E_{JT} = \frac{-(\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta)^2}{2\mu\omega_E} v_e$$

2.3 INTERACTION AVEC LE MODE t_{2g} (SYMETRIE C_{3v})

Sur la base des fonctions cubiques l'hamiltonien s'écrit :

$$(10) \quad H = (E_0 + T)I + v_T (Q_\xi \tau_\xi + Q_\eta \tau_\eta + Q_\zeta \tau_\zeta) + \frac{1}{2} \mu \omega_T^2 (Q_\xi^2 + Q_\eta^2 + Q_\zeta^2)$$

Ecrivons (10) sur la base des fonctions correspondant à la symétrie trigonale. On pose :

$$Q_o = \frac{1}{\sqrt{3}} (Q_\xi + Q_\eta + Q_\zeta)$$

$$Q_x = -\frac{1}{\sqrt{6}} (Q_\xi + Q_\eta - 2Q_\zeta)$$

$$Q_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_\xi - Q_\eta)$$

$$\text{et } \sqrt{2} V''_T = - \langle \psi_{A_1} | h | \psi_{A_1} \rangle = 2 \langle \psi_{E_+} | h | \psi_{E_+} \rangle$$

$$= 2 \langle \psi_{E_-} | h | \psi_{E_-} \rangle$$

$$V'_T = \sqrt{2} \langle \psi_{A_1} | h | \psi_{E_+} \rangle = \sqrt{2} \langle \psi_{A_1} | h | \psi_{E_-} \rangle$$

$$V_T = \langle \psi_{E_+} | h | \psi_{E_-} \rangle = \langle \psi_{E_-} | h | \psi_{E_-} \rangle$$

$$= - \langle \psi_{E_+} | h | \psi_{E_+} \rangle$$

$$\text{avec } h = v_T (Q_\xi \tau_\xi + Q_\eta \tau_\eta + Q_\zeta \tau_\zeta).$$

On obtient

$$H = \begin{pmatrix} -2\delta - \sqrt{2} V''_T Q_o & \frac{V'_T}{\sqrt{2}} Q_x & \frac{V'_T}{\sqrt{2}} Q_y \\ \frac{V'_T}{\sqrt{2}} Q_x & \delta + \frac{V''_T}{\sqrt{2}} Q_o - V Q_x & V_T Q_y \\ \frac{V'_T}{\sqrt{2}} Q_y & V_T Q_y & \delta + \frac{V''_T}{2} Q_o + V_T Q_x \end{pmatrix} +$$

$$+ \frac{1}{2} \mu \omega^2 \frac{1}{T} (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_o^2) + (E_o + T) \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

En symétrie cubique les minimums de potentiel dans l'espace (Q_o, Q_x, Q_y) correspondent aux directions :

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{2\sqrt{2}}{3} Q_x - \frac{1}{3} Q_o \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(-\frac{1}{2} Q_x + \frac{\sqrt{3}}{2} Q_y \right) - \frac{1}{3} Q_o \\ \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(-\frac{1}{2} Q_x - \frac{\sqrt{3}}{2} Q_y \right) - \frac{1}{3} Q_o \end{array} \right.$$

On peut introduire des coefficients α et β analogues aux précédents en remarquant que l'approximation cubique correspond à :

$$\alpha = \frac{2\sqrt{2}}{3} \quad \text{et} \quad \beta = -\frac{1}{3}$$

Les fonctions d'onde vibroniques s'écrivent :

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = \left(\alpha \left(-\frac{1}{2} \psi_{E_+} + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{E_-} \right) + \beta \psi_{A_1} \right) \Phi_1 \\ \Psi_2 = \left(\alpha \left(-\frac{1}{2} \psi_{E_+} - \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{E_-} \right) + \beta \psi_{A_1} \right) \Phi_2 \\ \Psi_3 = \left(\alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1} \right) \Phi_3 \end{array} \right.$$

On a supposé (§ 1.3) que l'état fondamental était l'état triplet. Les fonctions d'onde vibrationnelles correspondant aux minimums (12) sont désignés respectivement par Φ_3, Φ_1, Φ_2 . Les fonctions d'onde vibroniques, produit $\psi_i \Phi_i$, sont formellement identiques à celles

obtenues pour le couplage avec un mode e_g ; seules les valeurs de α et β sont différentes.

L'énergie Jahn-Teller se calcule de la même manière :

$$W = \langle \Phi | \langle (\alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}) | v_t (Q_\xi \tau_\xi + Q_\eta \tau_\eta + Q_\zeta \tau_\zeta) | (\alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}) \rangle | \Phi_3 \rangle$$

On obtient :

$$E_{JT} = \frac{(5\alpha^2 - 2\beta^2 - 4\sqrt{2}\alpha\beta)^2}{36\mu\omega_T^2} V_t^2$$

On peut calculer cette énergie en utilisant les valeurs de α et β trouvées en diagonalisant la sous-matrice entre les fonctions ψ_{E_+} et ψ_{A_1} .

2.4 COUPLAGE EGAL AVEC e_g ET t_{2g} (SYMETRIE C_{3v}).

En ajoutant (9) et (5) on obtient l'hamiltonien en symétrie trigonale.

De nouveaux coefficients V_e et V_t ont été introduits lorsqu'on a exprimé l'hamiltonien du système dans une base trigonale. Déterminons la valeur du rapport V_e/V_t lorsque les énergies Jahn-Teller $E_{JT}(e_g)$ et $E_{JT}(t_{2g})$ sont égales.

$$E_{JT}(e_g) = \frac{(\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta)^2}{2\mu\omega_E^2} V_e^2$$

$$E_{JT}(t_{2g}) = \frac{(5\alpha^2 - 2\beta^2 - 4\sqrt{2}\alpha\beta)^2}{36\mu\omega_T^2} V_t^2$$

On utilise les valeurs de α et β correspondant à un cas purement

cubique, mais exprimé dans le système des fonctions trigonales, soit :

$$\begin{array}{llll} (e_g) & \alpha = \sqrt{\frac{2}{3}} & \beta = \sqrt{\frac{1}{3}} & E_{JT} = \frac{2 V_E^2}{\mu \omega_E^2} \\ (t_{2g}) & \alpha = \frac{2\sqrt{2}}{3} & \beta = -\frac{1}{3} & E_{JT} = \frac{V_T^2}{\mu \omega_T^2} \end{array}$$

On suppose de plus que les vibrations interagissant ont même fréquence $\omega_E = \omega_T$, d'où :

$$\left(\frac{V_t}{V_e} \right)^2 = 2$$

Enfin les fonctions d'onde ayant la même forme dans les deux cas extrêmes, couplage avec e_g et couplage avec t_{2g} , nous conserverons la même forme lorsqu'on considère le couplage égal avec ces deux modes.

Dans cette étude générale sur l'effet Jahn-Teller est apparu l'intérêt du calcul des facteurs de réduction pour une meilleure connaissance des modes qui interagissent. Leur effet est observable sur les paramètres caractérisant les déformations d'un cristal sous l'action d'une contrainte. Nous allons examiner comment agit cette contrainte.

CHAPITRE III

EFFET D'UNE DEFORMATION ELASTIQUE.

3.1 HAMILTONIEN D'INTERACTION.

Si l'on se limite aux termes ϵ_{ij} de la déformation, l'hamiltonien le plus général en symétrie C_{3v} s'écrit :

$$(14) \quad H_d = \frac{V_1}{\sqrt{3}} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \frac{V'_1}{\sqrt{6}} (2 \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \\ + \frac{V_+}{\sqrt{2}} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) - \sqrt{2} V_- \epsilon_{xy} + \sqrt{2} V'_+ \epsilon_{xz} + \sqrt{2} V'_- \epsilon_{yz}$$

Les différents termes sont écrits de manière à se transformer comme des représentations de C_{3v} (Le signe $\sim$ signifie "se transforme comme" /12/).

$$\left. \begin{array}{l} V_1 ; V'_1 \\ \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} ; 2 \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} \end{array} \right\} \sim A_1 \text{ (symétrie } C_{3v})$$

$$\left. \begin{array}{l} V_+ ; V'_+ \\ \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} ; \epsilon_{xz} \end{array} \right\} \sim E_+$$

$$\left. \begin{array}{l} V_- ; V'_- \\ \epsilon_{xy} ; \epsilon_{yz} \end{array} \right\} \sim E_-$$

On considère comme négligeable la rotation de l'ellipsoïde des déformations sous l'influence de la contrainte.

D'après la loi de Hooke on peut exprimer l'hamiltonien (14) en fonction de la pression appliquée p et des coefficients d'élasticité s_{ij} du corindon (symétrie D_{3d}).

Ecrit sur la base ψ_1, ψ_2, ψ_3 il a pour valeur :

$$H = -p \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{pmatrix}$$

Certains coefficients d'élasticité sont nuls ou égaux ^{/10/}.

On définit des constantes t, c, b, a :

$$\begin{aligned} -\frac{t}{\sqrt{3}} &= \langle \psi_{E_+} | V_1 | \psi_{E_+} \rangle - \langle \psi_{A_2} | V_1 | \psi_{A_2} \rangle = \langle \psi_{E_-} | V_1 | \psi_{E_-} \rangle \\ &\quad - \langle \psi_{A_2} | V_1 | \psi_{A_2} \rangle \\ (15) \quad -\frac{c}{\sqrt{6}} &= \langle \psi_{E_+} | V'_1 | \psi_{E_+} \rangle - \langle \psi_{A_2} | V'_1 | \psi_{A_2} \rangle = \langle \psi_{E_-} | V'_1 | \psi_{E_-} \rangle \\ &\quad - \langle \psi_{A_2} | V'_1 | \psi_{A_2} \rangle \\ \frac{b}{2\sqrt{2}} &= \langle \psi_{E_+} | V_+ | \psi_{E_+} \rangle = - \langle \psi_{E_-} | V_+ | \psi_{E_-} \rangle = - \langle \psi_{E_-} | V_- | \psi_{E_+} \rangle \\ -\frac{a}{\sqrt{2}} &= \langle \psi_{E_+} | V'_+ | \psi_{E_+} \rangle = - \langle \psi_{E_-} | V'_+ | \psi_{E_-} \rangle = - \langle \psi_{E_-} | V'_- | \psi_{E_+} \rangle \end{aligned}$$

En fait, les fonctions d'onde électroniques ne sont pas ψ_{E_+} , ψ_{E_-} , ψ_{A_1} mais des combinaisons linéaires de ces fonctions. Nous définissons donc une nouvelle série de constantes t' , c' , b' , a' , telles que les opérateurs considérés soient pris entre des fonctions $\alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}$

$$\begin{aligned}
 -\frac{t'}{\sqrt{3}} &= \langle \alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1} | V_1 | \alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1} \rangle - \langle \psi_{A_2} | V_1 | \psi_{A_2} \rangle \\
 &= \alpha^2 \langle \psi_{E_+} | V_1 | \psi_{E_+} \rangle + \beta^2 \langle \psi_{A_1} | V_1 | \psi_{A_1} \rangle \\
 &\quad - \langle \psi_{A_2} | V_1 | \psi_{A_2} \rangle \\
 -\frac{c'}{\sqrt{6}} &= \alpha^2 \langle \psi_{E_+} | V'_1 | \psi_{E_+} \rangle + \beta^2 \langle \psi_{A_1} | V'_1 | \psi_{A_1} \rangle \\
 &\quad - \langle \psi_{A_2} | V'_1 | \psi_{A_2} \rangle \\
 \frac{b'}{2\sqrt{2}} &= \alpha^2 \langle \psi_{E_+} | V_+ | \psi_{E_+} \rangle + 2\alpha\beta \langle \psi_{E_+} | V_+ | \psi_{A_1} \rangle \\
 \frac{a'}{2\sqrt{2}} &= \alpha^2 \langle \psi_{E_+} | V'_+ | \psi_{E_+} \rangle + 2\alpha\beta \langle \psi_{E_+} | V'_+ | \psi_{A_1} \rangle
 \end{aligned}$$

En symétrie trigonale ou cubique on a toujours :

$$\langle \psi_{E_+} | V_1 | \psi_{E_+} \rangle = \langle \psi_{A_1} | V_1 | \psi_{A_1} \rangle$$

(Les niveaux A_1 et E_+ sont déplacés de la même manière sous l'influence d'un opérateur complètement symétrique).

Compte tenu de $\alpha^2 + \beta^2 = 1$, on a $t' \equiv t$.

Les éléments de matrice h_{ij} s'écrivent alors :

- Pour une pression σ_{zz} (dans la direction de l'axe Z et sur les faces orientées perpendiculairement à l'axe Z (les axes X, Y, Z sont ceux indiqués sur la figure (2)).

$$(17) \quad h_{11} = h_{22} = h_{33} = \frac{t}{3} (2 S_{13} + S_{33}) - \frac{c'}{3} (S_{13} - S_{33})$$

- Pour une pression σ_{xx} ou σ_{yy} :

$$(18) \quad h_{11} = \frac{t}{3} (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{c'}{6} (S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) + \frac{b'}{8} (S_{11} - S_{12})$$

$$+ \frac{3}{2} a' S_{14} + \frac{1}{p} \langle \psi_{A_2} | H_d | \psi_{A_2} \rangle$$

$$h_{22} = \frac{t}{3} (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{c'}{6} (S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) + \frac{b'}{8} (S_{11} - S_{12})$$

$$+ \frac{\sqrt{3}}{2} a' S_{14} + \frac{1}{p} \langle \psi_{A_2} | H_d | \psi_{A_2} \rangle$$

$$h_{33} = \frac{t}{3} (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{c'}{6} (S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) + \frac{b'}{4} (S_{11} - S_{12})$$

$$+ \frac{1}{p} \langle \psi_{A_2} | H_d | \psi_{A_2} \rangle$$

Les signes supérieurs correspondent à $p = - \sigma_{yy}$; à $p = - \sigma_{xx}$ correspondent les signes inférieurs.

3.2 CALCUL DES CONSTANTES t, c, b, a .

Les constantes t, c, b, a que nous avons définies peuvent s'exprimer à l'aide des fonctions d'onde monoélectroniques.

Le niveau 3T_2 provient d'une configuration $(e\ t)$. A partir des fonctions d'onde en symétrie cubique /11/ on obtient en symétrie trigonale les fonctions d'onde suivantes :

$$\psi_{E_+} = \frac{1}{2} (e_x t_x - e_y t_y) + \frac{1}{\sqrt{2}} e_x t_z$$

$$\psi_{E_-} = -\frac{1}{2} (e_x t_y + e_y t_x) - \frac{1}{\sqrt{2}} e_y t_z$$

$$\psi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_x t_x + e_y t_y)$$

Pour l'état fondamental $\psi_{A_2} = t_x t_y$.

Les constantes d'interaction avec la déformation sont alors :

$$-\frac{t}{\sqrt{3}} = \langle \psi_{E_-} | V_1 | \psi_{E_-} \rangle - \langle \psi_{A_2} | V_1 | \psi_{A_2} \rangle$$

$$= \left\langle \frac{1}{2} (e_x t_y + e_y t_x) - \frac{1}{\sqrt{2}} e_y t_z \right| V_1 \left| \frac{1}{2} (e_x t_y + e_y t_x) \right\rangle$$

$$- \frac{1}{\sqrt{2}} (e_y t_z) \Big\rangle - \left\langle t_x t_y \right| V_1 \left| t_x t_y \right\rangle$$

$$-\frac{t}{\sqrt{3}} = \frac{1}{4} \left(\langle e_x t_y | V_1 | e_x t_y \rangle + \langle e_y t_x | V_1 | e_y t_x \rangle + 2 \langle e_x t_y | V_1 | e_y t_x \rangle \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \langle e_y t_z | V_1 | e_y t_z \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle e_y t_z | V_1 | e_x t_y \rangle + \langle e_y t_z | V_1 | e_y t_x \rangle \right)$$

$$- \langle t_x t_y | V_1 | t_x t_y \rangle$$

Tenant compte des propriétés de symétrie des fonctions d'onde monoélectroniques :

$$t_z \sim A_1 \quad t_y, e_y \sim E_- \quad t_x, e_x \sim E_+$$

obtient :

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(2 \langle e_x | V_1 | e_x \rangle + 2 \langle t_x | V_1 | t_x \rangle \right) + \frac{1}{2} \langle e_x | V_1 | e_x \rangle + \frac{1}{2} \langle t_z | V_1 | t_z \rangle - 2 \langle t_x | V_1 | t_x \rangle$$

$$\langle e_x | V_1 | e_x \rangle = \langle e_y | V_1 | e_y \rangle \text{ et } \langle t_x | V_1 | t_x \rangle = \langle t_y | V_1 | t_y \rangle = \langle t_z | V_1 | t_z \rangle$$

D'où :

$$(19) \quad -\frac{t}{\sqrt{3}} = \langle e_x | V_1 | e_x \rangle - \langle t_x | V_1 | t_x \rangle$$

Le même calcul pour c conduit à :

$$(20) \quad -\frac{c}{\sqrt{6}} = \langle e_x | V'_1 | e_x \rangle - \frac{3}{2} \langle t_x | V'_1 | t_x \rangle + \frac{1}{2} \langle t_z | V'_1 | t_z \rangle$$

car $\langle t_z | V'_1 | t_z \rangle \neq \langle t_x | V'_1 | t_x \rangle$ puisque V'_1 se transforme comme T_{2g} en symétrie cubique.

Calculons a et b :

$$\begin{aligned} \frac{b}{2\sqrt{2}} &= \langle E_+ | V_+ | E_+ \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (e_x t_x - e_y t_y) + \frac{1}{\sqrt{2}} e_x t_z \right| V_+ \left| \frac{1}{2} (e_x t_x - e_y t_y) + \frac{1}{\sqrt{2}} e_x t_z \right\rangle \\ &= \frac{1}{4} \left(\langle e_x t_x | V_+ | e_x t_x \rangle - \langle e_x t_x | V_+ | e_y t_y \rangle + \langle e_y t_y | V_+ | e_y t_y \rangle \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle e_x t_z | V_+ | e_x t_z \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle e_x t_z | V_+ | e_x t_x \rangle - \langle e_x t_z | V_+ | e_y t_y \rangle \right) \end{aligned}$$

On remarque que :

$$\langle e_x | V_+ | e_x \rangle = - \langle e_y | V_+ | e_y \rangle$$

$$\langle t_x | V_+ | t_x \rangle = - \langle t_y | V_+ | t_y \rangle$$

$$(21) \quad b = \sqrt{2} \left(\langle e_x | V_+ | e_x \rangle + \sqrt{2} \langle t_z | V_+ | t_x \rangle \right)$$

De même :

$$(22) \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\langle e_x | V'_+ | e_x \rangle + \sqrt{2} \langle t_z | V'_+ | t_x \rangle \right)$$

Si l'on compare ces expressions (19) et (20) à celles obtenues pour $Cr^{3+} (d-A1_2 O_3)^{13/}$ on remarque que les termes a et b sont égaux et opposés (réf. 13, équation 18). Ils représentent l'interaction avec les opérateurs V_+ , V_- , V'_+ , V'_- . Décomposons ces opérateurs en sommes d'opérateurs se transformant comme les fonctions de base E_g et T_{2g} du groupe cubique.

Par exemple V_+ correspond à la déformation $\frac{\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}}{\sqrt{2}}$. Ecrite dans le système cubique, elle devient :

$$\frac{1}{3\sqrt{2}} \left((2 \epsilon_{z'z'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'}) - 2 (\epsilon_{y'z'} + \epsilon_{x'z'}) + 4 \epsilon_{x'y'} \right)$$

A la déformation $\frac{2 \epsilon_{zz'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'}}{\sqrt{6}}$ on peut associer l'opérateur V_+^E se transformant comme la représentation E du groupe cubique.

L'expression $\frac{2 \epsilon_{x'y'} - \epsilon_{y'z'} - \epsilon_{x'z'}}{\sqrt{3}}$ se transforme comme une combinaison linéaire des fonctions de base de la représentation T_{2g} : on peut lui associer l'opérateur V_+^T . On a donc :

$$(23) \quad V_+ = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(V_+^E + \sqrt{2} V_+^T \right)$$

On détermine de même :

$$(24) \quad V'_+ = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{2} V_+^E - V_+^T \right)$$

Décomposons les constantes correspondantes, en les mettant sous la forme :

$$(25) \quad b = b_e + b_t \qquad a = a_e + a_t$$

se souvenant que dans le groupe O_h /14/ :

$$T_{1g} + T_{2g}$$

$$b_e = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\langle e_x | V_+^E | e_x \rangle + \sqrt{2} \langle t_z | V_+^E | t_x \rangle \right)$$

$$b_t = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \langle t_z | V_+^T | t_x \rangle$$

D'après (15), (23), (24), on a : $a_e = \frac{b_e}{\sqrt{2}}$

$$a_t = -\frac{b_t}{2\sqrt{2}}$$

La combinaison $(b - \sqrt{2} a)$ permet de ne garder que la partie se transformant comme T_{2g} en symétrie cubique. La constante c correspond, elle aussi, à un opérateur se transformant comme T_{2g} . Cherchons la relation qui lie nécessairement $(b - \sqrt{2} a)$ et c .

c correspond à une déformation $\sqrt{\frac{2}{3}} (\epsilon_{x'z'} + \epsilon_{y'z'} + \epsilon_{x'z'})$

à laquelle on a associé l'opérateur $\sqrt{\frac{2}{3}} (V_\xi + V_\eta + V_\zeta)$

On a $c = -\sqrt{\frac{6}{3/2}} \langle \varphi_{E_+} | V_\xi + V_\eta + V_\zeta | \psi_{E_+} \rangle$

En symétrie cubique, on peut écrire :

$$\psi_{E_+} = \frac{2\psi_\zeta - \psi_\eta - \psi_\xi}{\sqrt{6}}$$

D'où :

$$c = -\frac{2}{6} \left\langle 2\psi_\zeta - \psi_\eta - \psi_\xi \left| V_\zeta + V_\eta + V_\xi \right| 2\psi_\zeta - \psi_\eta - \psi_\xi \right\rangle$$

En posant $c = A$, il vient :

$$c = 2A.$$

$$\begin{aligned} \text{De même } b - \sqrt{2} a &= 2\sqrt{2} \left\langle \psi_{E_+} \left| V_+ \right| \psi_{E_+} \right\rangle - 2 \left\langle \psi_{E_+} \left| V_+^T \right| \psi_{E_+} \right\rangle \\ &= 2\sqrt{3} \left\langle \psi_{E_+} \left| V_+^T \right| \psi_{E_+} \right\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b - \sqrt{2} a &= \frac{2}{6} \left\langle 2\psi_\zeta - \psi_\eta - \psi_\xi \left| 2V_\zeta - V_\eta - V_\xi \right| 2\psi_\zeta - \psi_\eta - \psi_\xi \right\rangle \\ &= 4A. \end{aligned}$$

La relation cherchée est donc :

$$(26) \quad c = \frac{1}{2} (b - \sqrt{2} a)$$

Les expressions (17) et (18) doivent être écrites en fonction de b' , a' , c' pour pouvoir être appliquées aux résultats expérimentaux puisque les fonctions d'onde réelles sont $\alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}$;

D'après (16) et (23), il vient :

$$\begin{aligned} \frac{b'}{2\sqrt{2}} &= \alpha^2 \left\langle \psi_{E_+} \left| \frac{1}{\sqrt{3}} V_+^E + \sqrt{\frac{2}{3}} V_+^T \right| \psi_{E_+} \right\rangle + 2\alpha\beta \left\langle \psi_{E_+} \left| \frac{1}{\sqrt{3}} V_+^E \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{\frac{2}{3}} V_+^T \right| \psi_{A_1} \right\rangle \end{aligned}$$

Or
$$\frac{b}{2\sqrt{2}} = \langle \psi_{E_+} | V_+ | \psi_{E_+} \rangle = b_e + b_t$$

D'après la matrice (6) on voit que :

$$\langle \psi_{E_+} | V_+^E | \psi_{A_1} \rangle = \sqrt{2} \langle \psi_{E_+} | V_+^E | \psi_{E_+} \rangle$$

et (11) conduit à :

$$\langle \psi_{E_+} | V_+^T | \psi_{A_1} \rangle = - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi_{E_+} | V_+^T | \psi_{E_+} \rangle$$

où :

$$\begin{aligned} b' &= \alpha^2 (b_e + b_t) + 2\alpha\beta (\sqrt{2} b_e - \frac{1}{\sqrt{2}} b_t) \\ &= (\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta) b_e + (\alpha^2 - \sqrt{2}\alpha\beta) b_t \end{aligned}$$

et

$$a' = (\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta) a_e + (\alpha^2 - \sqrt{2}\alpha\beta) a_t$$

En symétrie cubique V'_1 se transforme comme un opérateur de symétrie trigonale : il déplace 2 fois plus le niveau A_1 que le niveau doublet E :

$$\langle \psi_{E_+} | V'_1 | \psi_{E_+} \rangle = - \frac{1}{2} \langle \psi_{A_1} | V'_1 | \psi_{A_1} \rangle$$

Le calcul, en décomposant en fonctions d'onde monoélectroniques, montre que :

$$2 \langle \psi_{A_1} | V'_1 | \psi_{A_1} \rangle = \langle \psi_{A_2} | V'_1 | \psi_{A_2} \rangle$$

De ces relations on peut déduire :

$$c = - \frac{5}{4} \langle \psi_{A_2} | V'_1 | \psi_{A_2} \rangle$$

D'où :

$$c' = \alpha^2 \left(\langle \psi_{E_+} | V'_1 | \psi_{E_+} \rangle - \langle \psi_{A_2} | V'_1 | \psi_{A_2} \rangle \right) \\ + \beta^2 \left(\langle \psi_{A_1} | V'_1 | \psi_{A_1} \rangle - \langle \psi_{A_2} | V'_1 | \psi_{A_2} \rangle \right)$$

Finalement :

$$c' = - \left(\alpha^2 + \frac{2}{5} \beta^2 \right) c$$

La relation (26) devient :

$$c' = \frac{(\alpha^2 + \frac{2}{5} \beta^2)}{(\alpha^2 - \sqrt{2} \alpha \beta)} \left(\frac{1}{2} (b' - \sqrt{2} a') \right)$$

Cette égalité n'est strictement valable qu'en symétrie cubique ; lorsqu'on considère les valeurs de α et β correspondant à la symétrie trigonale elle ne peut fournir que des indications sur les valeurs de a' , b' , c' .

Ce paragraphe nous a montré ce que l'on pouvait théoriquement déduire des spectres sous contrainte. Une manipulation complémentaire est l'étude du déplacement thermique ; examinons maintenant ce que l'on peut en attendre.

CHAPITRE IV

DEPLACEMENT THERMIQUE DE LA RAIE SANS PHONON.

Deux sortes de phénomènes peuvent contribuer au déplacement thermique de la raie sans phonon :

- le peuplement des niveaux de vibration supérieurs, qui met en évidence le couplage quadratique de l'interaction électron-phonon,
- la dilatation thermique du réseau cristallin.

4.1 PEUPLEMENT DES NIVEAUX VIBRATIONNELS SUPERIEURS.

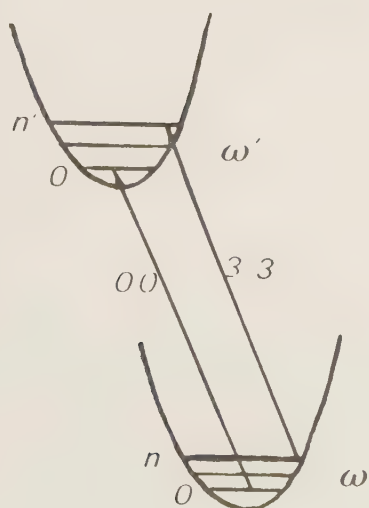


Figure 3

Lorsque la température croît, on observe en plus de la raie sans phonon $n = 0 \longrightarrow n' = 0$, les raies $n = p \longrightarrow n' = p$ qui correspondent, elles aussi, à des raies sans phonon.

La différence d'énergie entre ces différentes raies est due à la différence de fréquence $(\omega' - \omega)$ entre l'état excité et l'état fondamental, différence provenant du couplage quadratique de l'interaction électron-phonon. D'une manière générale on peut écrire que le déplacement de la raie δ_1 est égal à ^{/15/} :

$$\delta_1 = \beta \int_0^{\infty} \hbar \omega D(\omega) n(\omega) d\omega$$

β constante de couplage quadratique,

$n(\omega) D(\omega)$ nombre moyen de phonons de fréquence ω à la température T ,

$n(\omega)$ obéit à la statistique de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Nous n'avons ici que deux états non dégénérés de fréquence ω' et ω où :

$$\delta_1 = \beta \hbar (\omega' - \omega) \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Donc, si $\omega' > \omega$, la raie sans phonon se déplace vers les hautes énergies.

4.2 DILATATION DU RESEAU.

Lorsque la température croît, les ions de la matrice s'écartent de l'ion dopant : le champ cristallin est modifié et donc la position des niveaux d'énergie.

Le déplacement δ_2 est égal à :

$$\delta_2 = \frac{t}{3} \frac{\Delta V}{V}$$

t mesurant le déplacement de la raie sous l'influence d'une déformation hydrostatique (correspondant à l'opérateur complètement symétrique V_1).

$\frac{\Delta V}{V}$ étant proportionnel à la dilatation thermique, on obtient /15/ :

$$\delta_2 = \frac{t \cdot K}{3V} \int_0^T C_V dT,$$

ν constante de Gruneisen,
K compressibilité,
 δ_2 correspond toujours à une diminution d'énergie. Donc les deux
phénomènes peuvent :

- soit se retrancher si $\omega < \omega'$
- soit s'ajouter si $\omega > \omega'$

C'est les résultats que nous essaierons d'obtenir par des mesures de déplacement thermique de la raie sans phonon.

DEUXIEME PARTIE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PRINCIPE
DES MESURES.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU DISPOSITIF.

1.1 CHAÎNE DE MESURE.

L'étude de monocristaux de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dopés au vanadium (V^{3+}) a été effectuée par absorption optique sous contrainte. La figure 4 donne le schéma d'ensemble du montage. La source S est une lampe à iode qui, placée au foyer d'une lentille convergente L, fournit un faisceau parallèle. Les éléments P, M, F, D servent à la modulation de la polarisation et seront décrits en détail dans le chapitre suivant.

Le cristal C étudié est immergé dans l'azote liquide à l'intérieur du cryostat. Une seconde enceinte, remplie elle aussi d'azote liquide, permet de diminuer les pertes et donc le bruit dû aux bulles d'air interceptant le faisceau. Celui-ci après absorption par le cristal est condensé sur la fente d'entrée d'un spectrographe à réseau (Hilger et Watts). Le réseau plan de 1200 traits/mm, utilisé en montage Ebert, permet autour de $6000 \text{ \AA}$ d'obtenir une dispersion de $5 \text{ \AA/mm}$ avec une largeur de fente de 15 microns. En fait, la faible intensité des raies d'absorption a imposé l'utilisation de largeur de fente plus importante.

La lumière diffractée est détectée au moyen d'un photomultiplicateur RTC XP 1002 ou EMI 9558 QB refroidi. Le refroidissement est obtenu au moyen d'un courant d'air comprimé traversant un serpentin disposé

dans un réservoir d'azote liquide. On abaisse ainsi la température jusqu'à -10°C environ : le bruit de fond du photomultiplicateur est alors considérablement diminué.

Enfin, le photocourant amplifié par un picoampèremètre est reçu sur un enregistreur Sefram qui trace la courbe d'absorption. Trois dispositifs supplémentaires peuvent être greffés sur le montage de base :

- le système de modulation de la polarisation qui est étudié dans le chapitre suivant,
- le dispositif de mesure à température variable,
- la presse pneumatique que nous allons examiner maintenant.

1.2 PRESSE PNEUMATIQUE.

La part la plus importante de nos résultats provient de la presse pneumatique représentée sur la figure 5. La pression d'air appliquée à un piston de grande surface est transmise par une tige en acier à un piston de surface beaucoup plus faible. Le cristal est comprimé entre deux pastilles d'acier : l'une est située à la base du piston, l'autre est disposée au fond d'un tube cylindrique qui sert en même temps de guide à la tige qui relie les pistons. Les pressions que nous avons appliquées sur les bases d'environ 7 mm^2 de parallélépipèdes de corindon varient entre 0 et 180 Kp/mm^2 . Cette dernière valeur est en-dessous de la limite élastique du cristal.

1.3 MESURES A TEMPERATURE VARIABLE.

Le déplacement et l'évolution de l'intensité des raies en fonction de la température sont des données importantes. Le cryostat décrit ci-dessous (figure 6) permet d'obtenir de bons résultats pour des températures comprises entre 77 K et 300 K.

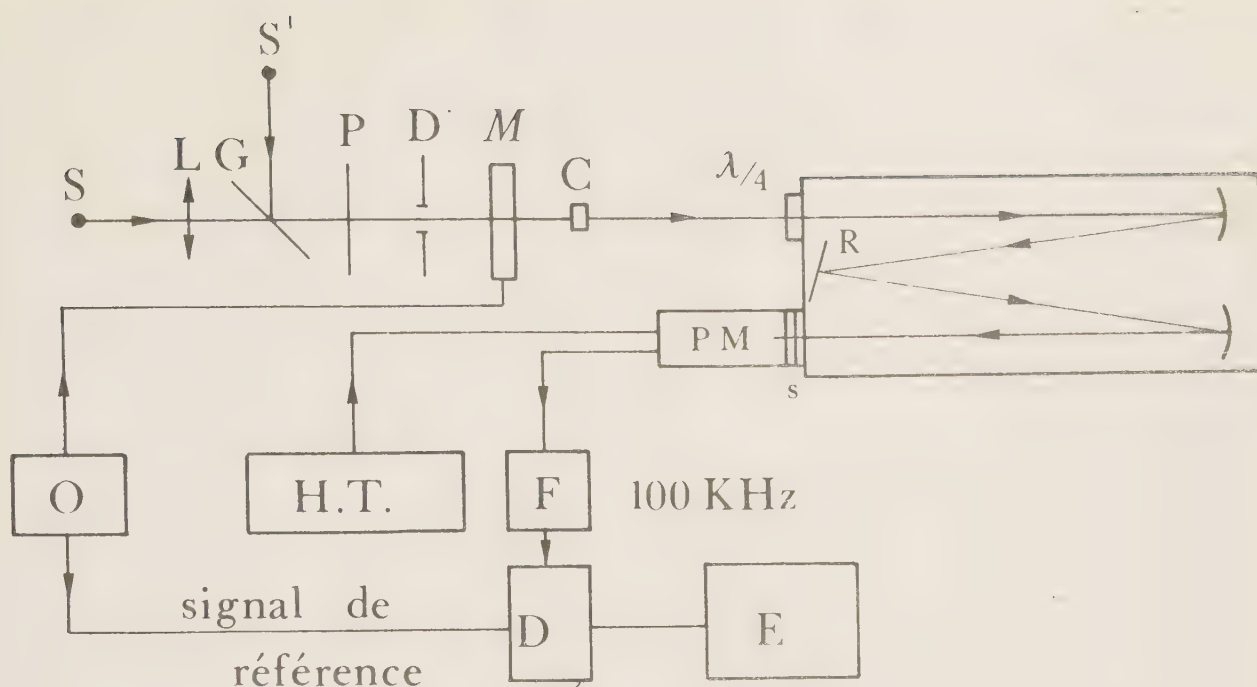


Figure 4 : Schéma du montage optique

S : lampe à iode	L : lentille collimatrice	P : polariseur
C : cristal	D : diaphragme	G : glace sans tain
S' : source de référence	S : séparateur d'ordres	PM : photomultiplicateur
	E : enregistreur	M : modulateur
O : oscillateur électronique	F : filtre	D : détection synchrone

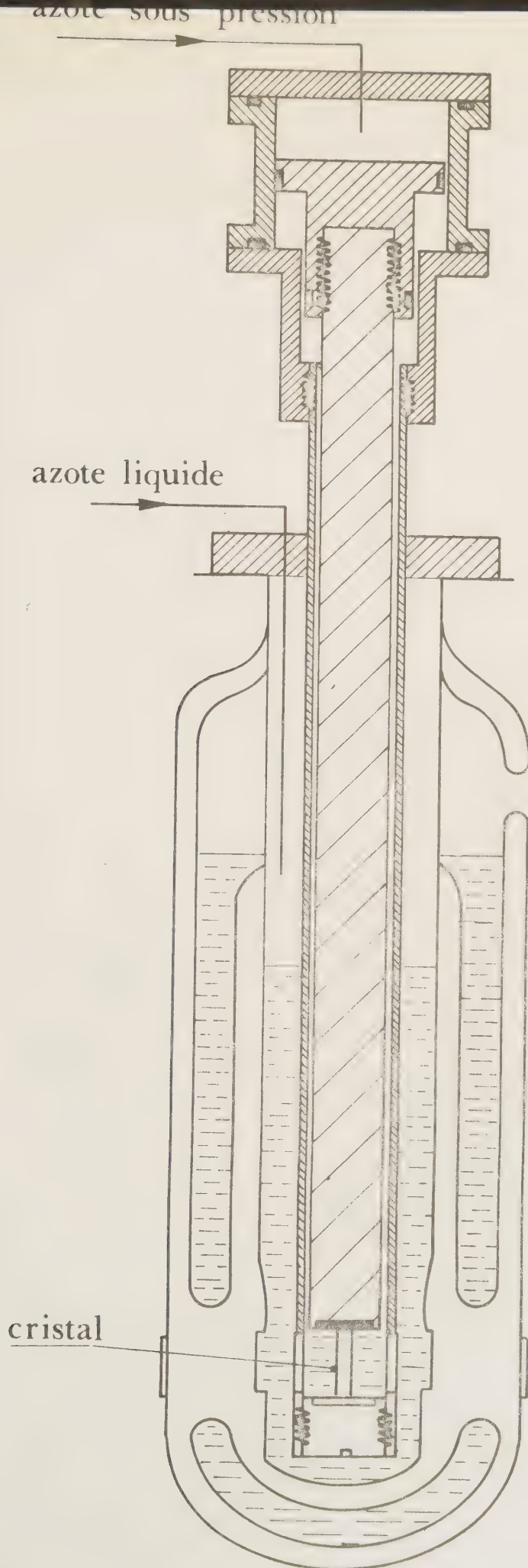


Figure 5 : Dispositif de déformation des cristaux à 77 K.

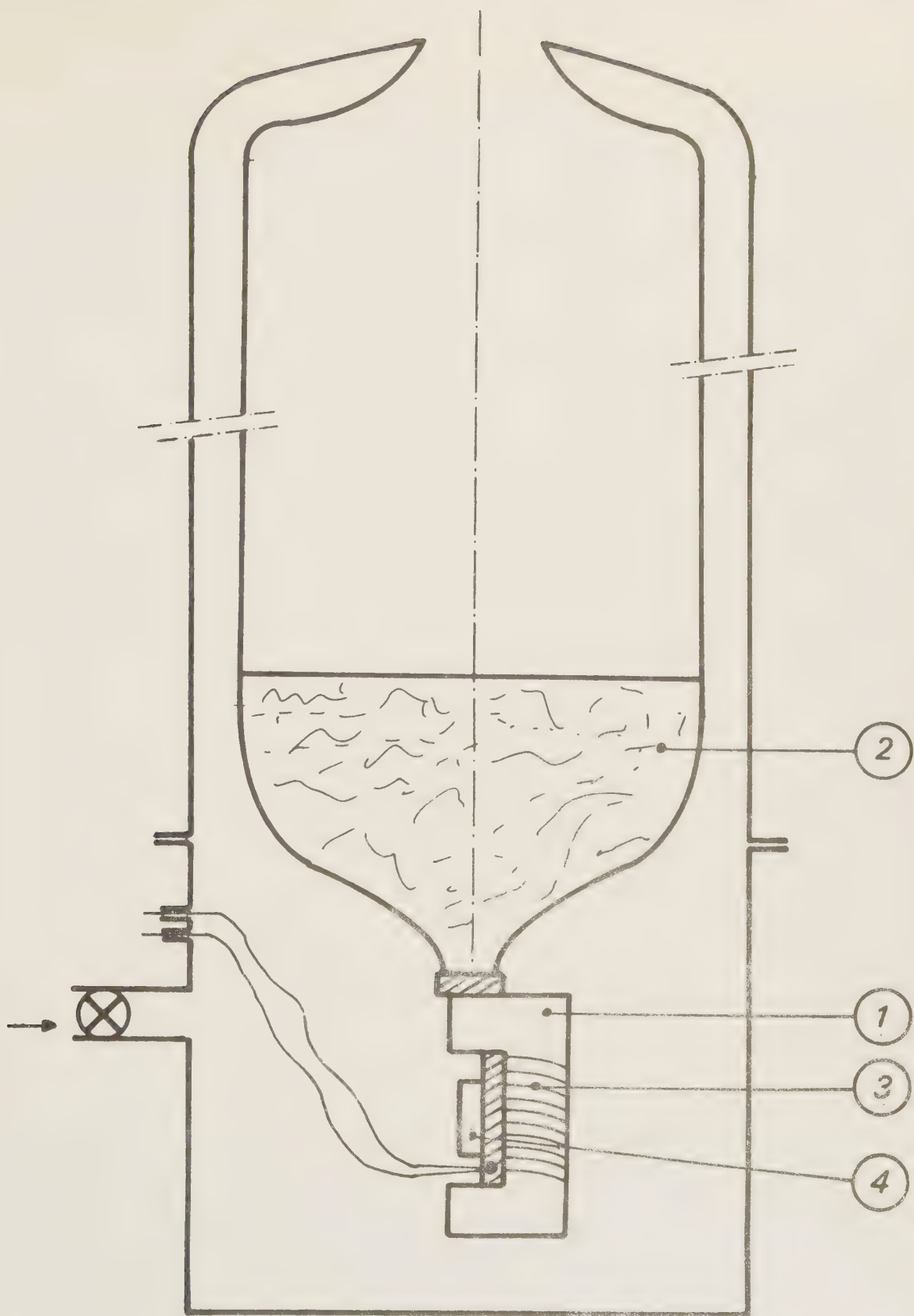


Figure 6 : Cryostat à température variable.

Un bloc d'aluminium refroidi par le contact de l'azote liquide supporte le cristal. Une résistance chauffante, enroulée autour du métal, sert à faire varier la température. Enfin, l'isolement thermique est assuré par une double paroi de verre à l'intérieur de laquelle règne un vide primaire.

Pour les mesures effectuées au voisinage de 10 K, on s'est servi du cryostat décrit au paragraphe (1.1), le cristal étant refroidi par la vapeur d'hélium. Le cristal est d'abord immergé dans l'hélium liquide que l'on laisse ensuite évaporer jusqu'à ce que seul le support de cuivre soit encore immergé. La température n'est pas connue avec précision au niveau de l'échantillon mais les mesures ont montré une bonne reproductibilité.

CHAPITRE II

MODULATION DE LA POLARISATION.

Il est nécessaire de travailler en lumière polarisée pour pouvoir obtenir une bonne analyse des résultats. Deux solutions sont alors possibles :

- soit on interpose simplement un polariseur sur le faisceau incident et l'on mesure l'absorption suivant l'une ou l'autre direction de polarisation,
- soit on module la polarisation à une fréquence fixe et l'on mesure la différence des polarisations : le dichroïsme.

2.1 DEFINITION DU DICHROISME.

Un milieu absorbant recevant un flux ϕ_0 transmet un flux ϕ tel que :

$$\phi = \phi_0 10^{-D}$$

D étant la densité optique.

Si le milieu est biréfringent l'absorption est différente selon l'état de polarisation de la lumière : on doit alors considérer deux coefficients d'absorption $D_{//}$ et $D_{\perp}$ suivant la polarisation de la lumière incidente.

La quantité $D = D_{//} - D_{\perp}$ représente le dichroïsme.

2.2 PRINCIPE DE LA MODULATION.

Le dispositif utilisé est celui décrit par JASPERSON et SCHNATTERLY ^{/16/}. La polarisation variant périodiquement, le photocourant transmis est analysé au moyen d'une détection synchrone. La polarisation est modulée par un bloc de quartz fondu soumis à une contrainte uniaxiale (figure 7). La vitesse de la lumière est alors différente dans la direction $\vec{j}$ de cette contrainte et dans la direction $\vec{i}$ perpendiculaire. La contrainte est induite par un cristal de quartz qui résonne suivant un mode axial le long de $\vec{j}$ lorsqu'il est excité à la fréquence de 50 KHz. Cette fréquence est fournie par un oscillateur électronique. La longueur du quartz fondu est telle qu'il résonne lui aussi à la fréquence de 50 KHz. La contrainte est une fonction sinusoïdale du temps, la différence de phase entre les deux vibrations rectangulaires s'écrit :

$$\delta = A \sin \omega t$$

2.3 EFFET DE LA MODULATION.

Soit une lumière polarisée rectilignement à 45° des axes du modulateur. Son amplitude s'écrit :

$$E = E_0 \cos \omega t \left(\vec{i} + \vec{j} \right)$$

Après passage dans le modulateur, elle devient :

$$E = E_0 \left[\vec{i} \cos \omega t + \vec{j} \cos (\omega t + \delta) \right]$$

Dichroïsme linéaire.
.....

L'amplitude dans la direction de l'analyseur A placé parallèlement à P s'écrit :

$$E_{11} = \frac{E_0}{2} \left(\cos \omega t + \cos (\omega t + \delta) \right) = \frac{E_0}{2} \times 2 \cos \frac{2\omega t + \delta}{2} \cos \frac{\delta}{2}$$

correspondant à l'intensité :

$$I_{11} = E_0^2 \cos^2 \frac{\delta}{2}$$

L Lumière incidente

A Analyseur

P Polariseur

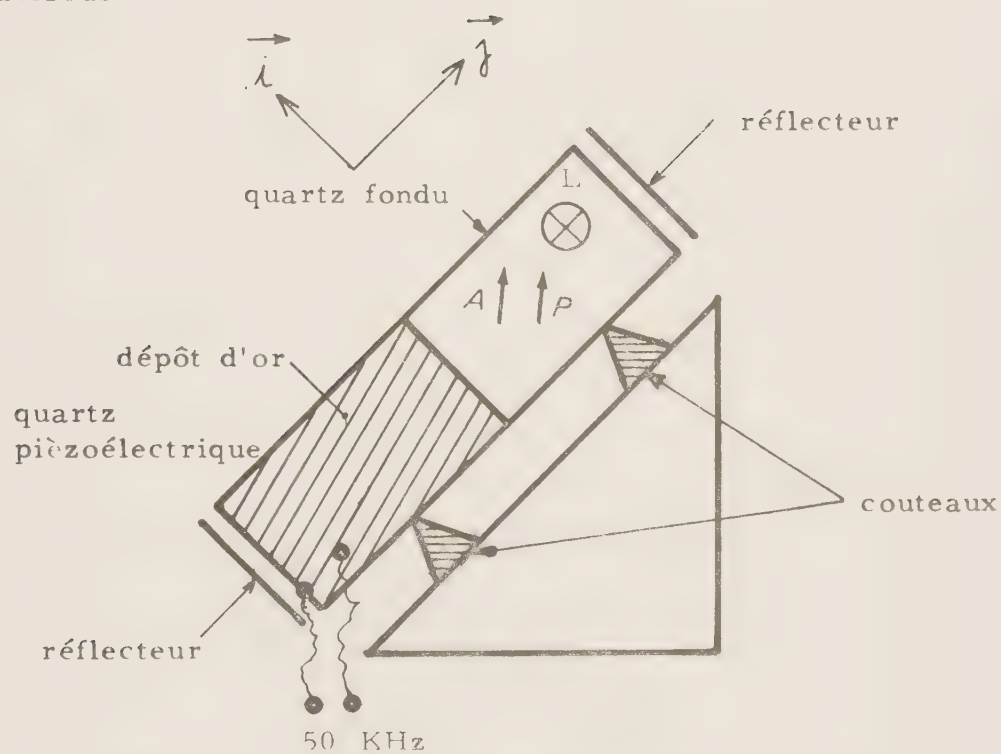


Figure 7 : Modulateur de polarisation.

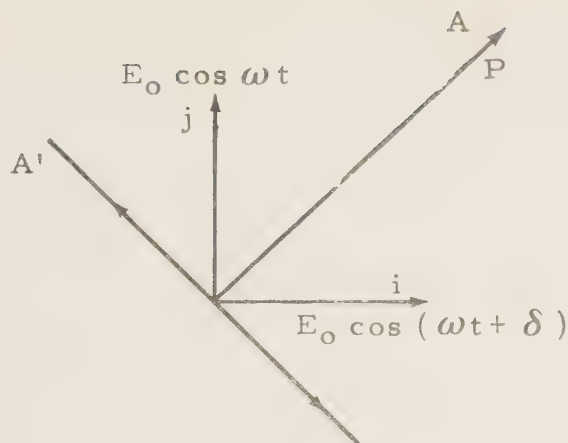


Figure 8

Dans la direction de l'analyseur A' perpendiculaire à P l'amplitude s'écrit :

$$E_L = \frac{E_0}{2} \left(\cos \omega t - \cos(\omega t + \delta) \right)$$

soit l'intensité :

$$I_L = E_0^2 \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

Dans le montage utilisé le cristal sert d'analyseur. Les deux intensités I_{II} et I_L sont transmises différemment avec les coefficients de transmission respectifs T_{II} et T_L .

L'intensité totale après le cristal sera alors :

$$I_L = T_{II} I_{II} + T_L I_L$$

soit :

$$I_L = E_0^2 \left(T_{II} \cos^2 \frac{\delta}{2} + T_L \sin^2 \frac{\delta}{2} \right) = \frac{E_0^2}{2} \left((T_{II} + T_L) + (T_{II} - T_L) \cos \delta \right)$$

On note :

$$I_0 = \frac{E_0^2}{2} (T_{II} + T_L) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{T_{II} - T_L}{T_{II} + T_L}$$

il vient alors :

$$I_L = I_0 \left(1 + \alpha \cos \delta \right)$$

Dichroïsme circulaire.

Chacune des deux vibrations rectangulaires suivant les axes $\vec{i}$ et $\vec{j}$ peut se décomposer en deux vibrations circulaires droite et gauche :

$$i_g \left\{ \begin{array}{l} x_1 = \frac{E_o}{2} \cos \omega t \\ y_1 = -\frac{E_o}{2} \sin \omega t \end{array} \right.$$

$$i_d \left\{ \begin{array}{l} x_2 = \frac{E_o}{2} \cos \omega t \\ y_2 = \frac{E_o}{2} \sin \omega t \end{array} \right.$$

$$j_g \left\{ \begin{array}{l} x_3 = \frac{E_o}{2} \sin (\omega t + \delta) \\ y_3 = \frac{E_o}{2} \cos (\omega t + \delta) \end{array} \right.$$

$$j_d \left\{ \begin{array}{l} x_4 = -\frac{E_o}{2} \sin (\omega t + \delta) \\ y_4 = \frac{E_o}{2} \cos (\omega t + \delta) \end{array} \right.$$

L'intensité de la lumière polarisée circulairement à gauche est

égale à :

$$I_G = x_G^2 + y_G^2$$

avec :

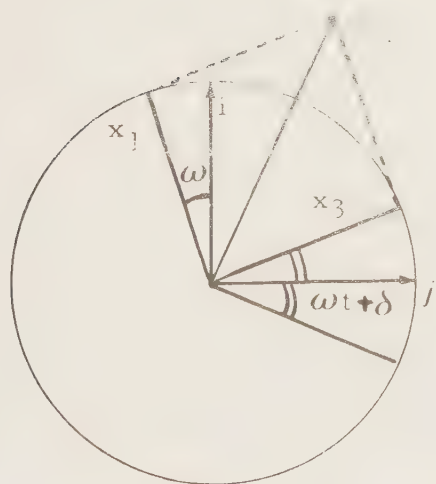
$$x_G = x_1 + x_3$$

$$y_G = y_1 + y_3$$

Soit :

$$x_G^2 = \frac{E_o^2}{4} (1 + \sin \delta)$$

$$\text{et } y_d^2 = \frac{E_o^2}{4} (1 + \sin \delta)$$



$$\text{D'où : } I_G = \frac{E_o^2}{2} (1 + \sin \delta)$$

Pour la lumière polarisée circulairement à droite on trouve de la même manière :

$$I_D = \frac{E_o^2}{2} (1 - \sin \delta)$$

Si l'on introduit les deux coefficients de transmission T_D et T_G suivant la polarisation droite ou gauche de la lumière, il vient :

$$I_C = T_G I_G + T_D I_D$$

$$= \frac{E_o^2}{2} \left((T_G + T_D) + (T_G - T_D) \sin \delta \right)$$

On définit alors le coefficient α par $\alpha = \frac{T_G - T_D}{T_G + T_D}$

et I_o par $I_o = \frac{E_o^2}{2} (T_G + T_D)$

Finalement on a pour le dichroïsme circulaire :

$$I_C = I_o \left(1 + \alpha \sin \delta \right)$$

Nous avons vu que δ est une fonction sinusoïdale du temps. Nous développerons les fonctions "cosinus de sinus" et "sinus de sinus" en fonctions de Bessel. Il vient :

$$I_L = I_o \left[1 + \alpha (J_0(A) + 2 J_2(A) \cos 2 \omega't) \right]$$

$$I_C = I_o \left[1 + \alpha (2 J_1(A) \sin \omega't) \right]$$

J_0, J_1, J_2 étant les fonctions de Bessel d'ordre 0, 1, 2...

On a aussi négligé dans cette expression les harmoniques de fréquence supérieure à $2 \omega'$.

Ces équations montrent donc qu'avec le même dispositif on peut détecter :

- soit le dichroïsme circulaire (sur 50 kHz),
- soit le dichroïsme linéaire (sur 100 kHz).

2.4 REALISATION PRATIQUE (figure 7).

Le quartz fondu de longueur 57,3 mm est collé au cristal piézo-électrique ($L = 50$ mm) au moyen d'une colle pour jauge de contrainte transmettant la vibration sans trop diminuer le facteur de qualité Q (Colle A GA-60). On augmente d'ailleurs le rendement en plaçant 2 réflecteurs métalliques, à proximité des extrémités des blocs.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent c'est le cristal étudié qui sert d'analyseur. On doit pouvoir y appliquer des déformations verticales. Cela impose donc de faire pivoter de 45° l'ensemble du système et donc d'incliner le modulateur suivant cet angle. Il est donc simplement collé sur des couteaux placés au milieu de chacun des deux blocs de quartz.

La détection synchrone placée à la sortie du photomultiplicateur permet l'analyse du signal de sortie. Grâce à un oscilloscope on obtient un meilleur réglage relatif des phases du signal de référence et du signal modulé.

Enfin, pour tenir compte de la dérive de la lampe et des variations de réponse du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde il peut être nécessaire de se ramener à un niveau constant avant chaque mesure. Pour ce faire on peut asservir l'alimentation Haute-Tension du photomultiplicateur de façon à ramener la composante continue du photocourant à un niveau constant. Ceci peut être réalisé en prélevant une partie du photocourant que l'on compare à une tension de référence¹⁷.

TROISIEME PARTIE

RESULTATS ET INTERPRETATION.



CHAPITRE I

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'étude sous contrainte de l'ion V^{3+} dans $\alpha-Al_2O_3$ n'a pas jusqu'à présent fait l'objet de résultats détaillés. STURGE /2/ a simplement indiqué un bon accord entre sa théorie et les résultats obtenus sans publier de valeurs.

Nous avons appliqué des pressions comprises entre 0 et 180 kg/mm² dans les trois directions σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} . L'orientation des axes des cristaux a été déterminée par le fournisseur. Pour chaque direction de contrainte on peut analyser la lumière transmise dans trois directions rectangulaires, l'une étant parallèle à celle de la contrainte. Les cristaux fournis par Uguine Kuhlmann sont des parallélépipèdes de 12 mm de haut avec une base de 7 mm². L'impureté V^{3+} est introduite à raison de 2800 ppm en poids.

Voyons les résultats obtenus pour la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$.

1.1 ETUDE PIEZOSPECTROSCOPIQUE DE ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$.

Cette transition présente une raie sans phonon assez intense; c'est sur celle-ci que les mesures ont été effectuées.

Les figures (8) et (9) donnent les différents déplacements en fonction des directions de contrainte. On peut ajouter plusieurs remarques à propos de ces spectres.

- Lorsqu'on applique une contrainte σ_{zz} parallèle à la direction

de l'axe C_3 du cristal, les deux niveaux séparés par le champ trigonal interne se déplacent sensiblement de la même quantité. Ce résultat n'est pas conforme au modèle comprenant un niveau doublet et un niveau singulet, car comme nous l'avons vu au paragraphe (I.3.2) le niveau doublet se déplace deux fois moins que le niveau non dégénéré sous l'influence d'un champ trigonal externe.

- Une déformation σ_{xx} ou σ_{yy} fait apparaître trois raies (figures 10 et 11). Deux d'entre elles sont peu séparées et surtout polarisées dans la direction parallèle à l'axe C_2 (polarisation x), la troisième est surtout polarisée "y".

Les trois raies apparaissent faiblement en polarisation "z".

(Les expressions "polarisation y" ou "y" signifient que le vecteur champ électrique E de l'onde lumineuse est parallèle à l'axe Oy).

A chaque transition observée il est possible d'associer une fonction de base (8) ou (13) pour l'état excité connaissant la fonction d'onde ψ_{A_2} de l'état fondamental.

Etudions par exemple la transition correspondant à :

$$A_2 \longrightarrow \alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}$$

D'après la théorie des groupes :

$$\psi_{A_2} \longrightarrow \psi_{E_+} \text{ est polarisée "y" car } A_2 E_+ = E_-$$

$\psi_{A_2} \longrightarrow \psi_{A_1}$ est interdite en symétrie C_{3v} mais en symétrie C_2 cette transition est permise polarisée "z" car alors on a $\hat{A} \hat{A} = \hat{A}$

La transition sera donc polarisée "y" avec une faible composante "z". C'est ce que l'on observe expérimentalement.

Ce résultat nous montre que les bonnes fonctions d'onde en présence

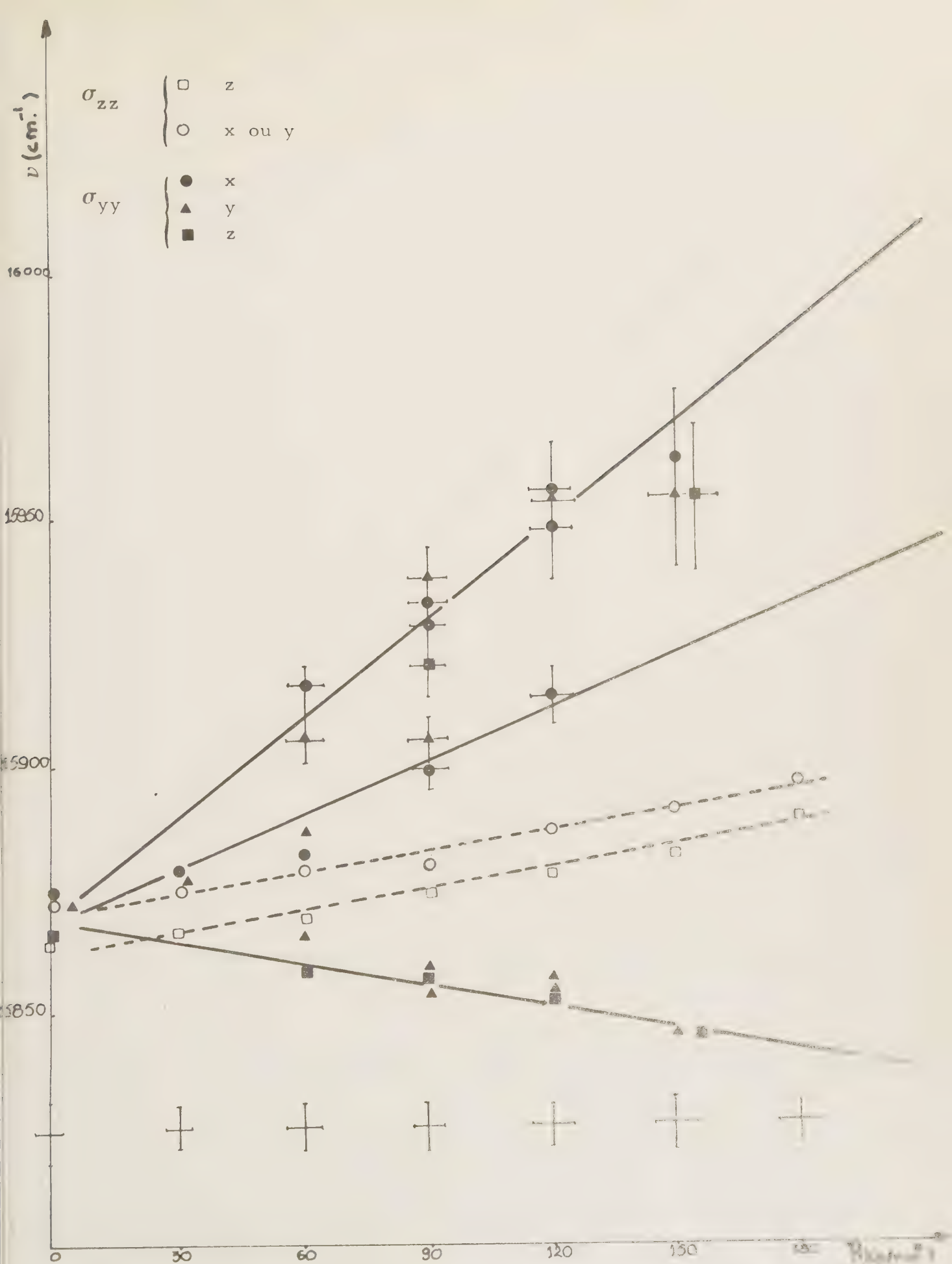


Figure 8 - Déplacement de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ sous l'influence d'une
 contrainte : $P = -\sigma_{zz}$
 $P = -\sigma_{yy}$

$\sigma_{xx} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \quad x \\ \blacktriangle \quad y \\ \triangle \quad z \end{array} \right.$

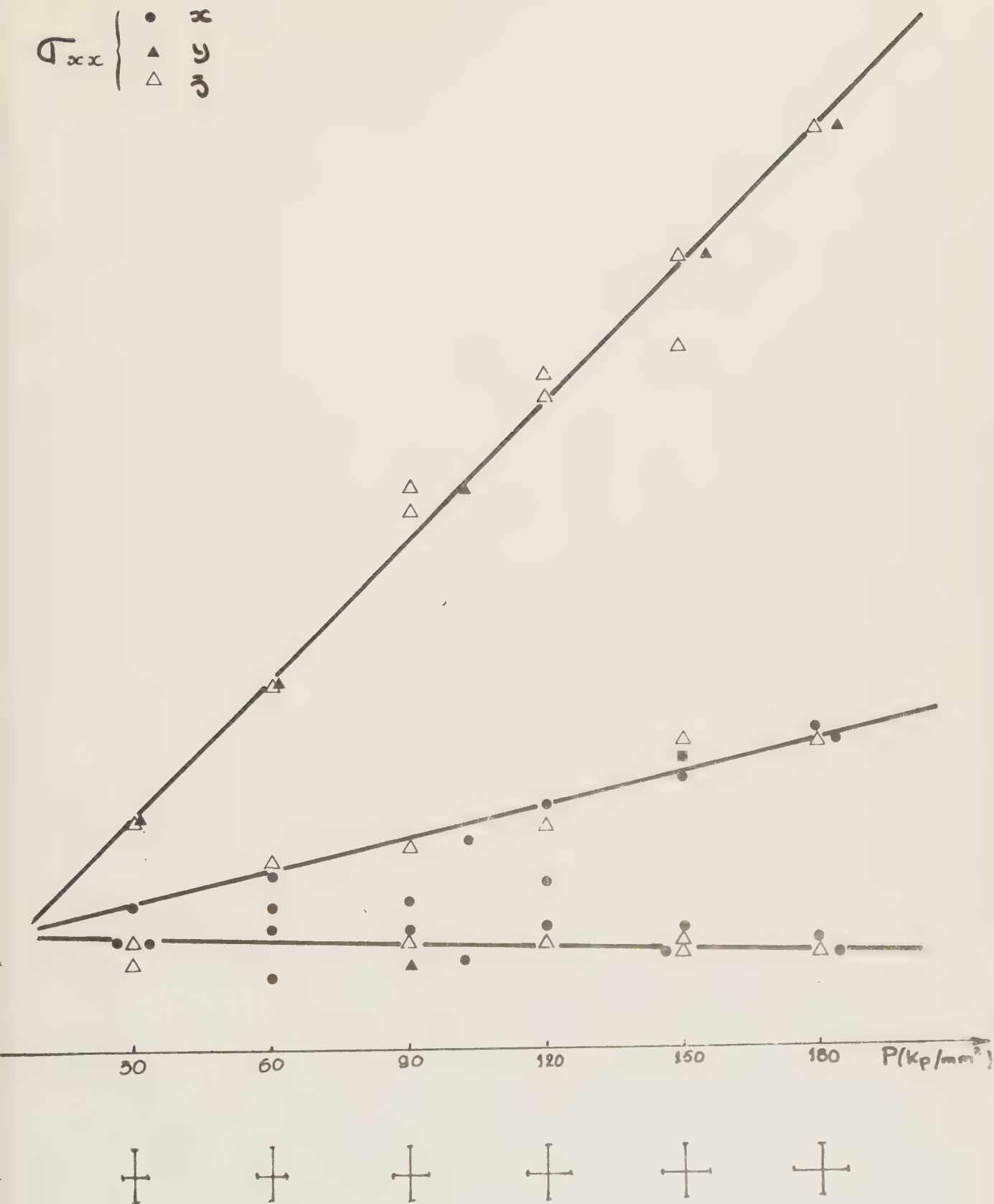


Figure 9 : Déplacement de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ sous l'influence d'une contrainte.

$$P = - \sigma_{xx}$$



Figure 10 : Spectre d'absorption sous contrainte



$$P = -\sigma_{xx} \quad E // X$$

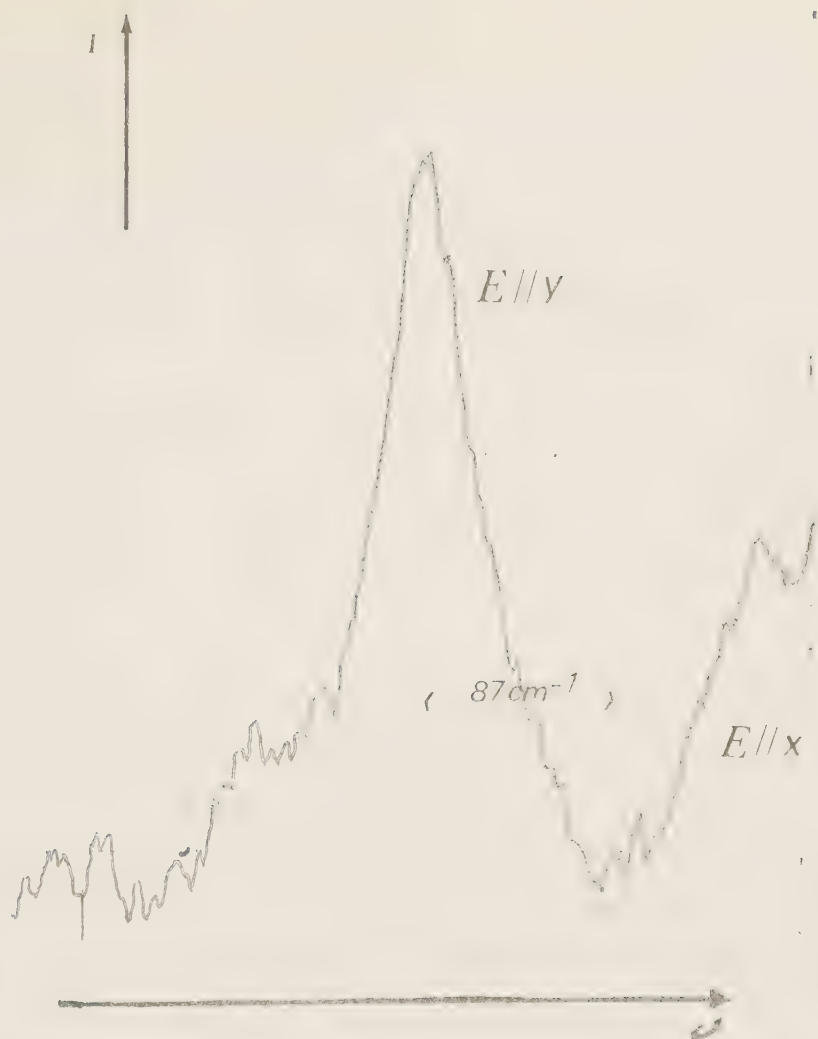


Figure 11 : Signal de dichroïsme de la transition
 ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ pour une pression de 120 Kp/mm²
 $E // x$ $E // y$ $P = -\sigma_{yy}$.

de la contrainte sont (8) et (13) plutôt que les fonctions d'onde trigonales X_1, X_2, X_3 correspondant à la symétrie trigonale de l'hamiltonien (équation 11, réf. 13).

On vérifie sur les expressions (18) que l'hypothèse :

$$\left| \frac{\sqrt{3}}{2} a' S_{14} \right| < \left| \frac{b'}{4} (S_{11} - S_{12}) \right|$$

duit à considérer que c'est pour cette transition $\psi_{A_2} \longrightarrow \alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}$ que le déplacement est le plus important.

De même la relation :

$$(h_{11} \quad h_{22}) \sigma_{xx} = - (h_{11} - h_{22}) \sigma_{yy}$$

montre que l'écart entre les deux raies correspondant à Ψ_1 et Ψ_2 est le même. Toutefois, comme il n'est pas possible de distinguer expérimentalement ces deux raies, il reste une indétermination sur le signe de a' .

Utilisant les coefficients d'élasticité de HUNTINGTON /18/ :

$$\begin{array}{lll} S_{11} = 0,29 & S_{13} = -0,038 & S_{33} = 0,194 \\ S_{12} = -0,105 & S_{14} = -0,171 & S_{44} = 0,578 \end{array}$$

(en unités $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$).

Il est possible de calculer t, b', c', a' .

$$(h_{33}) \sigma_{yy} - (h_{33}) \sigma_{xx} = \frac{b'}{2} (S_{11} - S_{12})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (h_{11}) \sigma_{zz} = \frac{t}{3} (2 S_{13} + S_{33}) - \frac{c'}{3} (S_{13} - S_{33}) \\ (h_{11}) \sigma_{xx} - (h_{11}) \sigma_{yy} = \frac{t}{3} (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - \frac{c'}{6} (S_{11} + S_{12} - 2S_{13}) \end{array} \right.$$

On trouve :

$$\begin{aligned} b' &= - (520 \pm 60) \quad 10^2 \text{ cm}^{-1} & a' &= \pm (70 \pm 20) \quad 10^2 \text{ cm}^{-1} \\ t &= (620 \pm 80) \quad 10^2 \text{ cm}^{-1} & c' &= -(130 \pm 70) \quad 10^2 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Chaque déplacement mesuré est en fait la différence entre celui de l'état excité et celui de l'état fondamental. Pour connaître les constantes de l'état 3T_2 seul, il est donc nécessaire de déterminer les valeurs relatives à l'état fondamental. C'est ce que permet l'étude de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$.

1.2 ETUDE PIEZOSPECTROSCOPIQUE DE LA TRANSITION ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$.

Cette transition théoriquement interdite de spin se présente sous la forme d'une raie fine. Le niveau 3A_2 provient d'un niveau triplet 3T_1 en symétrie cubique. Le niveau excité 1A_1 provient au contraire d'un niveau parfaitement symétrique 1A_1 en symétrie cubique. Les déplacements de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ permettront donc de connaître l'effet d'un opérateur tel que V'_1 uniquement sur le niveau fondamental. (V'_1 représente l'interaction avec un opérateur se transformant comme A_1 en symétrie C_{3v} , mais qui se transforme comme T_2 en symétrie cubique O_h).

Ces déplacements sont rapportés sur la figure (12). On peut remarquer que :

- en compression σ_{xx} ou σ_{yy} le déplacement de la raie est le même. Toutefois, on voit apparaître une légère séparation ($1,5 \text{ cm}^{-1}$) aux plus fortes pressions,

- en compression σ_{zz} les deux raies se déplacent de la même quantité, conformément à la relation (17) (figure 13).

La première remarque nous montre que les deux constantes a' et b' sont nulles pour cette transition. La mesure des déplacements permet de calculer les valeurs de t'' et c'' .

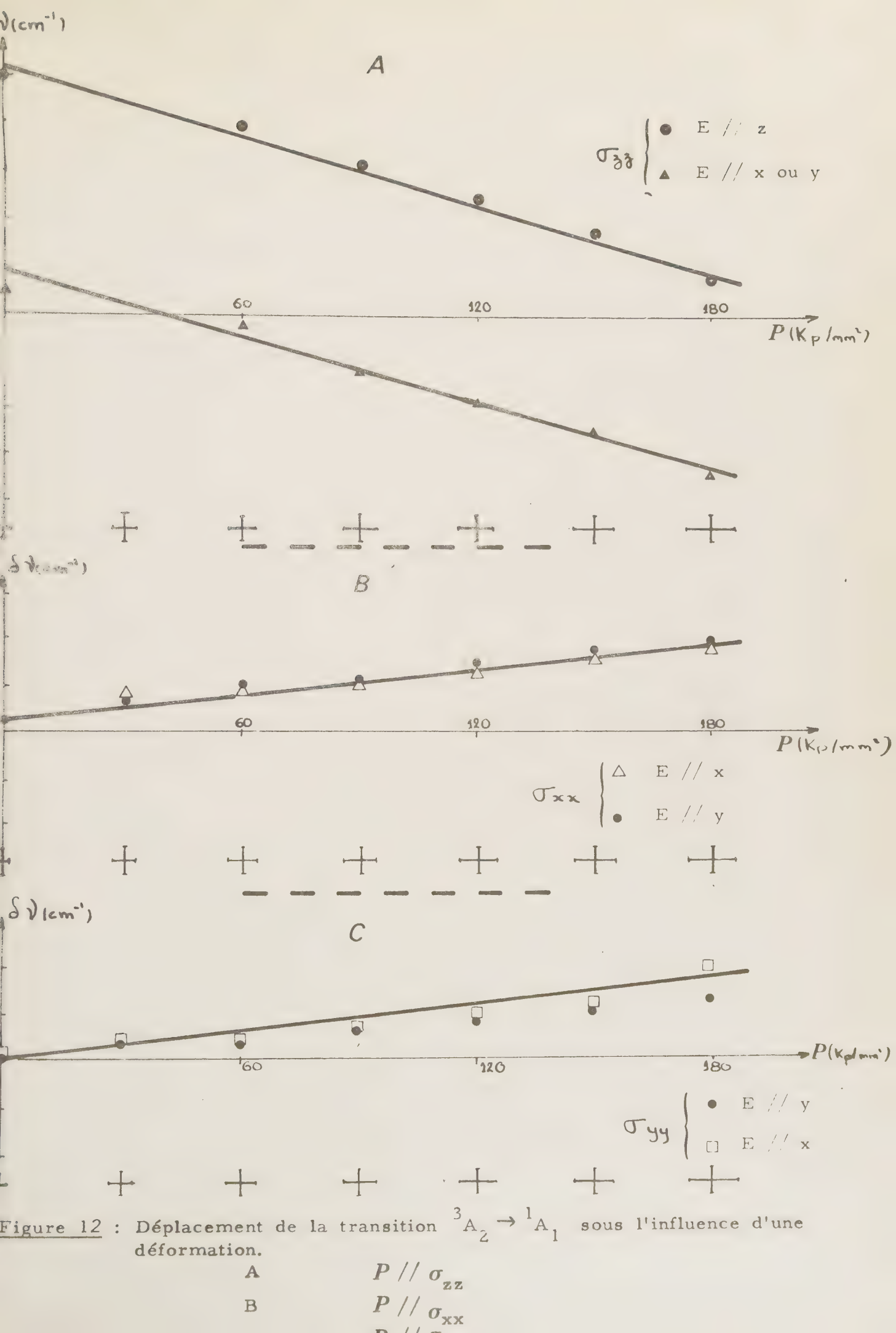


Figure 12 : Déplacement de la transition $^3A_2 \rightarrow ^1A_1$ sous l'influence d'une déformation.

A $P // \sigma_{zz}$

B $P // \sigma_{xx}$

C $P // \sigma_{yy}$



Figure 13 : Spectre d'absorption sous contrainte, de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$, pour une pression de 180 kp/mm² $p = -\sigma_{zz}$ sans polariseur.

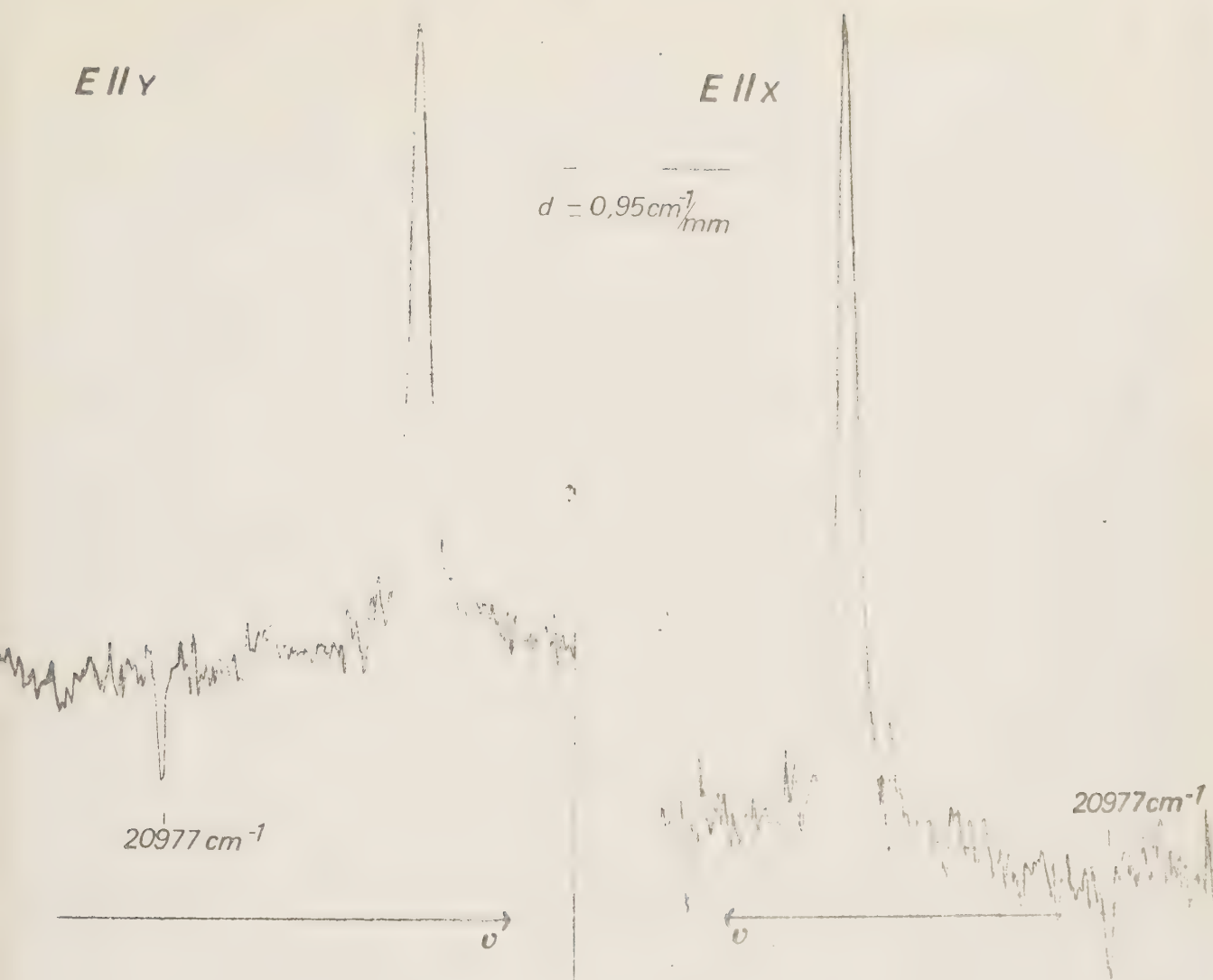


Figure 13b: Transition $2A_2 \rightarrow A_1$ pour une compression $\epsilon = -\sigma_{yy}$
 0.110

$$\left\{ \begin{aligned} (h_{11}) \sigma_{xx} &= (h_{11}) \sigma_{yy} \cdot \frac{t''}{3} (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - \frac{c''}{6} (S_{11} + S_{12} - 2 S_{13}) \\ (h_{11}) \sigma_{zz} &= \frac{t''}{3} (2 S_{13} + S_{33}) - \frac{c''}{3} (S_{13} - S_{33}) \end{aligned} \right.$$

Alors :

$$t'' = - (15 \pm 7) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$c'' = - (38 \pm 8) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

Parallèlement aux études sous contraintes, celles effectuées grâce aux déplacements en fonction de la température sont également intéressantes.

1.3 DEPLACEMENT THERMIQUE DE LA TRANSITION ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$

Lorsque la température varie entre 77 K et 177 K on constate un déplacement de la raie sans phonon vers les hautes énergies. La figure (14) donne ce déplacement en fonction de $\int_0^T C_p dT$. Conformément aux résultats du Chapitre IV (1ère partie), cette variation est linéaire.

On a porté en abscisse $\int_0^T C_p dT$ au lieu de $\int_0^T C_v dT$, car dans ce domaine de température, les chaleurs spécifiques C_p et C_v sont égales.

Pour T variant entre 0 K et 177 K, on trouve un déplacement $\delta = - (9 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$.

La valeur de δ_2 calculée avec $t = (620 \pm 80) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ et $\frac{V}{V_k} = 4,4 \cdot 10^6 \text{ Joule/mole (28)}$ est donnée par :

$$\delta_2 = - \frac{t \cdot V_k}{3 V} \int_0^T C_v dT$$

Soit $\delta_2 = - (11,7 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$.

On peut en déduire pour le déplacement δ_1 la valeur :

$$\delta_1 = (2,7 \pm 2,5) \text{ cm}^{-1}.$$

Quelle est la signification de la valeur presque nulle de δ_1 ?
C'est à l'analyse de l'ensemble des résultats expérimentaux que sera consacrée la troisième partie.

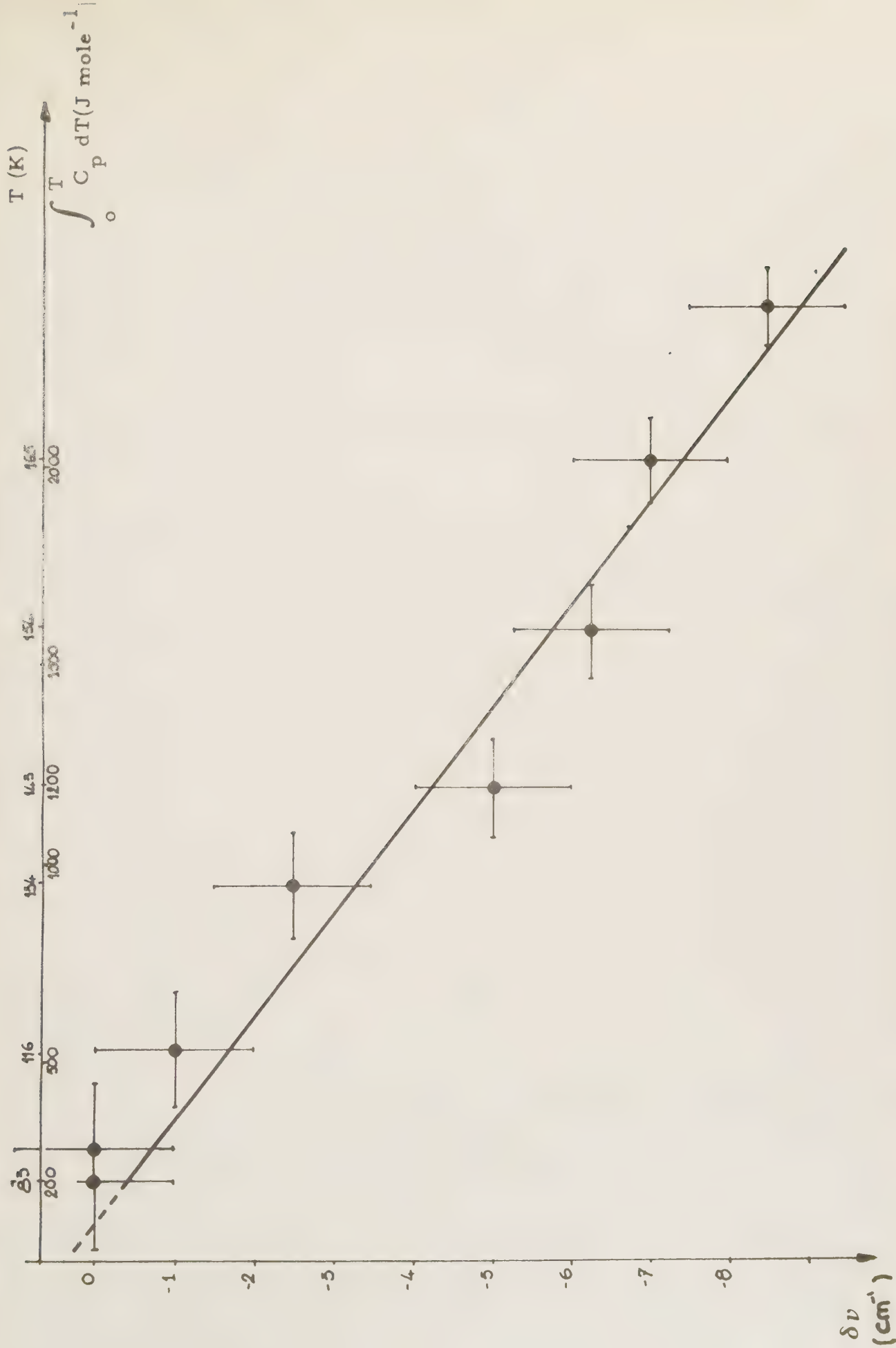


Figure 14 - Déplacement thermique de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$.

CHAPITRE II

INTERPRETATION DES RESULTATS.

2.1 ETUDE DE L'ETAT FONDAMENTAL 3A_2

Les déplacements de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ peuvent s'expliquer de la manière suivante :

- Il n'y a pas séparation des différentes raies sous l'action de la contrainte. Le niveau fondamental est donc bien au niveau singulet orbital. Les constantes a'' et b'' sont donc nulles pour cet état.

- La constante t est peu différente de zéro ($t = -(15 \pm 7)10^2 \text{ cm}^{-1}$). Ce résultat est en accord avec la théorie si on se souvient que t mesure le déplacement de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ sous l'effet de la partie complètement symétrique V_1 de la déformation. Les deux niveaux 3A_2 et 1A_1 proviennent d'une configuration électronique (t^2); l'effet de l'opérateur V_1 est le même pour chacun d'eux : la différence est donc nulle.

- La constante c'' au contraire correspond à l'opérateur V'_1 dont le comportement est différent pour un niveau correspondant, soit à la symétrie cubique, soit à la symétrie trigonale.

Le niveau 1A_1 n'est pas mélangé à un autre état et n'est donc pas soumis au champ trigonal; le niveau 3A_2 par contre provient d'un état triplet scindé en symétrie C_{3v} : la séparation due au champ

trigonal pour cet état est trouvée égale à 970 cm^{-1} . Par comparaison la valeur de c'' ($-(38 \pm 8) 10^2 \text{ cm}^{-1}$) peut paraître faible si on se souvient que pour Co^{3+} dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on trouve $c'' = (70 \pm 15) 10^2 \text{ cm}^{-1}$ alors que ce coefficient est déjà probablement réduit par effet Ham.

Pour résoudre cette contradiction apparente nous avons examiné en détail le champ trigonal. Pour cela nous distinguons entre deux champs trigonaux possibles. :

- le champ trigonal "interne" dû à la symétrie du site,
- le champ trigonal "externe" dû à la déformation.

Le champ interne est défini en termes d'opérateurs à un électron par :

$$\langle t_x | V_{\text{trig}} | t_x \rangle = \langle t_y | V_{\text{trig}} | t_y \rangle = - \frac{v}{3}$$

$$\langle t_z | V_{\text{trig}} | t_z \rangle = \frac{2v}{3}$$

$$\langle t_x | V_{\text{trig}} | e_x \rangle = \langle t_y | V_{\text{trig}} | e_y \rangle = v'$$

En l'absence de tout mélange la séparation des niveaux ${}^3E - {}^3A_2$ de l'état 3T_1 serait v . Cependant l'interaction coulombienne mélange les états ${}^3T_1(t_2^2)$ et ${}^3T_1(t_{2e})$. On peut par un calcul de perturbation calculer l'énergie :

$$E({}^3A_2) = - \frac{2}{3} v + \frac{\langle A_2 | V_{\text{trig}} | {}^3T_1 \rangle}{E({}^3A_2) - E({}^3T_1)}$$

$$\langle {}^3A_1 | V_{\text{trig}} | {}^3T_1 \rangle = \sqrt{2} v' + 6 B$$

Si on ne se limite qu'à la partie de l'énergie provenant du champ trigonal :

$$E({}^3A_2) = - \frac{2}{3} v + \frac{12 B \sqrt{2} v'}{E({}^3A_2) - E({}^3T_1)}$$

Si on prend /20/ $12 B = 7260 \text{ cm}^{-1}$ et $E(^3A_2) - E(^3T_2) = 25000 \text{ cm}^{-1}$

$$E(^3A_2) \neq -\frac{2}{3} v - \frac{2}{5} v'$$

De même :

$$E(^3E) \neq \frac{1}{3} v + \frac{1}{5} v'$$

La séparation due au champ trigonal est donc égale à :

$$E(^3E) - E(^3A_2) = v + \frac{3}{5} v'$$

RAHMAN /20/ attribue le même signe à v et v' : c'est ce qui provoque la valeur élevée du champ trigonal interne. En fonction des paramètres du champ cristallin, v et v' s'écrivent /21/ :

$$v = \frac{6}{7} A_2^o \langle r^2 \rangle + \left(\frac{160}{63} \right) A_4^t \langle r^4 \rangle$$

$$v' = - \left(\frac{2\sqrt{2}}{7} \right) A_2^o \langle r^2 \rangle + \left(\frac{40\sqrt{2}}{63} \right) A_4^t \langle r^4 \rangle$$

avec
$$A_4^t = A_4^o + \left[A_4^3 / 20 \sqrt{2} \right]$$

En fonction des paramètres du réseau /7/ on a :

$$A_2^o = B_2^o = \frac{ne}{4R^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$A_4^o = B_4^o = \frac{ne}{64 R^5} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3).$$

Une contrainte trigonale peut être décrite par /22/ :

$$\delta(\theta_L) = (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \cos \theta_L \sin \theta_L$$

Sous contrainte les variations v et v' des paramètres v et v' proviennent principalement de cette variation $\delta(\theta_L)$.

Si on suppose que le réseau reste voisin de l'octaèdre ($\cos \theta \neq \frac{1}{\sqrt{3}}$), on a :

$$\delta A_2^0 = - \frac{ne}{4R^3} 2 \sqrt{2} \delta \theta_L$$

$$\delta A_1^0 = \frac{ne}{64 R^5} \cdot \frac{40 \sqrt{2}}{9} \delta \theta_L$$

$$\delta B_1^3 = \frac{35}{36} - \frac{ne}{R^5} \cos \theta \delta \theta_L$$

On calcule ainsi :

$$\delta v = - 110 \cdot 10^2 (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta v' = 56 \cdot 10^2 (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \text{ cm}^{-1}$$

Ce calcul met en évidence des signes opposés pour δv et $\delta v'$ lorsqu'on applique une contrainte. Cette différence par rapport au champ trigonal interne peut être expliquée en comprenant la nature des deux modes d'interaction trigonaux:

La déformation provoque le déplacement symétrique des deux plans contenant les ions O^{2-} tandis que le champ interne provient d'un déplacement de l'ion central vers un des deux plans.

L'importance relative de v' par rapport à v pour l'ion V^{3+} fait apparaître cet effet beaucoup plus nettement que pour Co^{3+} et Cr^{3+} dans $\alpha-Al_2O_3$.

Cependant étant donné la faible précision sur la valeur calculée de $\frac{\langle r^n \rangle}{R^{n+1}}$ qui intervient dans l'expression de $\delta v'$ on ne peut pas s'attendre avec une telle méthode à trouver des résultats numériques très significatifs (7).

Une autre question se pose pour l'état 3A_2 . Quelle est l'influence du couplage quadratique ? L'exploitation des résultats des manipulations de déplacement thermique va nous permettre de répondre.

En effet, nous avons déterminé (III.1.3) la valeur
 $\delta_1 = (2,7 \pm 2,5) \text{ cm}^{-1}$:

$$\delta_1 = \frac{\hbar (\omega' - \omega)}{\frac{\hbar \omega}{kT} - 1}$$

En supposant $\hbar \omega' = 200 \text{ cm}^{-1}$ et avec $T = 77 \text{ K}$ on trouve la
 fréquence $\hbar \omega$ du fondamental peu différente de ω' .
 $\omega = (185 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$. Cette différence de fréquences provient des
 termes quadratiques $\omega^2/20$. On peut relier le couplage quadratique
 paramètre

$$x = \left[\frac{\omega' - \omega}{\omega' + \omega} \right]^2$$

Dans notre cas $x \leq 1,5 \cdot 10^{-3}$.

On peut donc en déduire que le couplage quadratique est négligeable.

Cette faible valeur de ω montre aussi qu'il n'y a pas d'effet
 Jahn-Teller important dans le fondamental. En effet, le "splitting" du
 niveau 3T_1 par le champ trigonal est 970 cm^{-1} , alors qu'il n'est que
 de 400 cm^{-1} dans l'état 3T_2 $/20/$. S'il se produisait un effet Jahn-
 Teller l'énergie correspondante, proportionnelle à $\frac{V^2}{\omega^2}$ devrait être
 deux fois plus forte dans l'état fondamental pour avoir même importance
 relative par rapport au champ trigonal. En admettant que la constante
 d'interaction V est la même, il n'est pas possible d'obtenir un tel
 résultat avec la valeur ω ($\neq \omega'$) trouvée. Maintenant que nous con-
 naissons mieux l'état fondamental 3A_2 nous pouvons étudier le niveau
 excité 3T_2 sûrs que les phénomènes observés proviennent bien de
 cet état.

2.2 ETUDE DE L'ETAT 3T_2 .

2.2.1 Valeurs des constantes t, c', b', a' .

Les constantes t, c', b', a' calculées au paragraphe (I.3.2) tiennent compte du déplacement du niveau fondamental 3A_2 . L'étude de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ nous a permis de mesurer ce déplacement. D'après les mesures effectuées, les valeurs des coefficients b' et a' pour l'état 3T_2 sont bien celles mesurées dans la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$.

La constante c' représente, par contre, la somme de deux déplacements.

La constante c'_1 relative au seul état 3T_2 est donc :

$$c'_1 = (c' - c'') = - (92 \pm 78) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}.$$

La valeur de t ne peut être déduite de cette manière puisque la mesure de la transition ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ dépend de l'état excité 1A_1 . Nous avons vu (I.3.2) que les constantes b' et a' pouvaient s'écrire en fonction de deux autres paramètres b_e et b_t qui correspondent respectivement aux opérateurs se transformant comme les fonctions de base des représentations E_g et T_{2g} .

On peut donc résoudre le système :

$$b' = b_e (\alpha^2 + 2\sqrt{2} \alpha \beta) + b_t (\alpha^2 - \sqrt{2} \alpha \beta) = - (520 \pm 60) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}.$$

$$a' = a_e (\alpha^2 + 2\sqrt{2} \alpha \beta) + a_t (\alpha^2 - \sqrt{2} \alpha \beta) = \frac{b_e}{2} (\alpha^2 + 2\sqrt{2} \alpha \beta) - \frac{b_t}{2\sqrt{2}} (\alpha^2 - \sqrt{2} \alpha \beta) = \pm (70 \pm 20) \cdot 10 \text{ cm}^{-1}$$

L'indétermination sur le signe de a' ne pouvant être levée, nous aurons deux couples de solutions :

$$a' < 0$$

$$b_e (\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta) = - (240 \pm 40) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$b_t (\alpha^2 - \sqrt{2}\alpha\beta) = - (280 \pm 60) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$a' > 0$$

(27)

$$b_e (\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta) = - (105 \pm 40) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$b_t (\alpha^2 - \sqrt{2}\alpha\beta) = - (415 \pm 60) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

Quel que soit le signe de a' on trouve toujours une valeur élevée de b'_e et b'_t . La valeur maximale de $\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta$ est égale à 2, pour un mode e_g , mais alors $\alpha^2 - \sqrt{2}\alpha\beta$ tend vers zéro. Au contraire, pour le couplage avec un mode T_{2g} , $\alpha^2 - \sqrt{2}\alpha\beta$ tend vers $4/3$ alors que $\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta$ tend vers zéro.

Les valeurs de α et β sont obtenues en diagonalisant les matrices (7) ou (11). En première approximation on suppose que $V\rho = E_{JT}^{13/2}$, la valeur de E_{JT} étant calculée à partir de la position de la raie sans phonon par rapport au sommet de la bande (environ de 1600 cm^{-1}). Si l'on considère que les valeurs de b_e et b_t sont voisines de celles obtenues pour celles de Cr^{3+} dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ il n'est pas possible de trouver un couple de valeurs (α, β) permettant de satisfaire l'un des deux systèmes ⁽²⁷⁾. (Les valeurs de b_e et b_t sont données page 70).

2.2.2 Analyse de la bande.

On peut analyser la bande par la méthode des moments ⁽²⁴⁾.

Le moment d'ordre zéro, M_0 représente la surface de la bande :

$$M_0 = \int f(E) dE$$

le moment d'ordre 1, M_1 représente la valeur moyenne de l'énergie :

$$M_1 = \bar{E} = \frac{1}{M_0} \int E f(E) dE$$

M_2 , défini par :

$$M_2 = \frac{1}{M_0} \int (E - E)^2 f(E) dE$$

est fonction de la demi-largeur de la bande à mi-hauteur ΔE . Dans le cas d'une courbe gaussienne $M_2 = 0,85 (\Delta E)^2$.

I_{zp} désigne l'intensité relative de la raie sans phonon d'énergie E_{zp} par rapport à la bande.

La comparaison des résultats obtenus (figures 15, 16, 17) pour V^{3+} et Cr^{3+} dans $\alpha - Al_2O_3$ peut être intéressante. Le tableau ci-dessous résume les valeurs trouvées :

	I_{zp}	$M_1 = \bar{E}$	M_2	$M_1 - E_{zp}$
V^{3+}	$4,8 \cdot 10^{-3} = e^{-5,3}$	$17670 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$	$(82,7 \pm 2,0) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$1800 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$
Cr^{3+}	$16,5 \cdot 10^{-3} = e^{-4,1}$	$18180 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$	$(70,7 \pm 2,0) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$1410 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$

Voyons quels résultats peuvent se déduire de ces mesures :

$M_1 - E_{zp} = 1800 \text{ cm}^{-1}$ est une valeur beaucoup trop élevée si l'on veut expliquer le spectre avec un seul mode pour l'effet Jahn-Teller. Même si l'on tient compte que M_1 est déplacé par le champ trigonal (130 cm^{-1}), l'effet Jahn-Teller ne peut être suffisamment fort pour produire une différence de 1670 cm^{-1} entre la valeur moyenne de l'énergie de la bande et la raie sans phonon.

SCOTT et STURGE ^{/25/} ont avancé l'hypothèse d'un mode totalement symétrique α_{1g} . L'étude par les contraintes doit nous permettre de lever cette difficulté. D'après ESCRIBE et HUGHES ^{/26/} on peut écrire :

$$S_A \approx \omega_A = \frac{V_A^2}{2 \mu \omega_A^2}$$

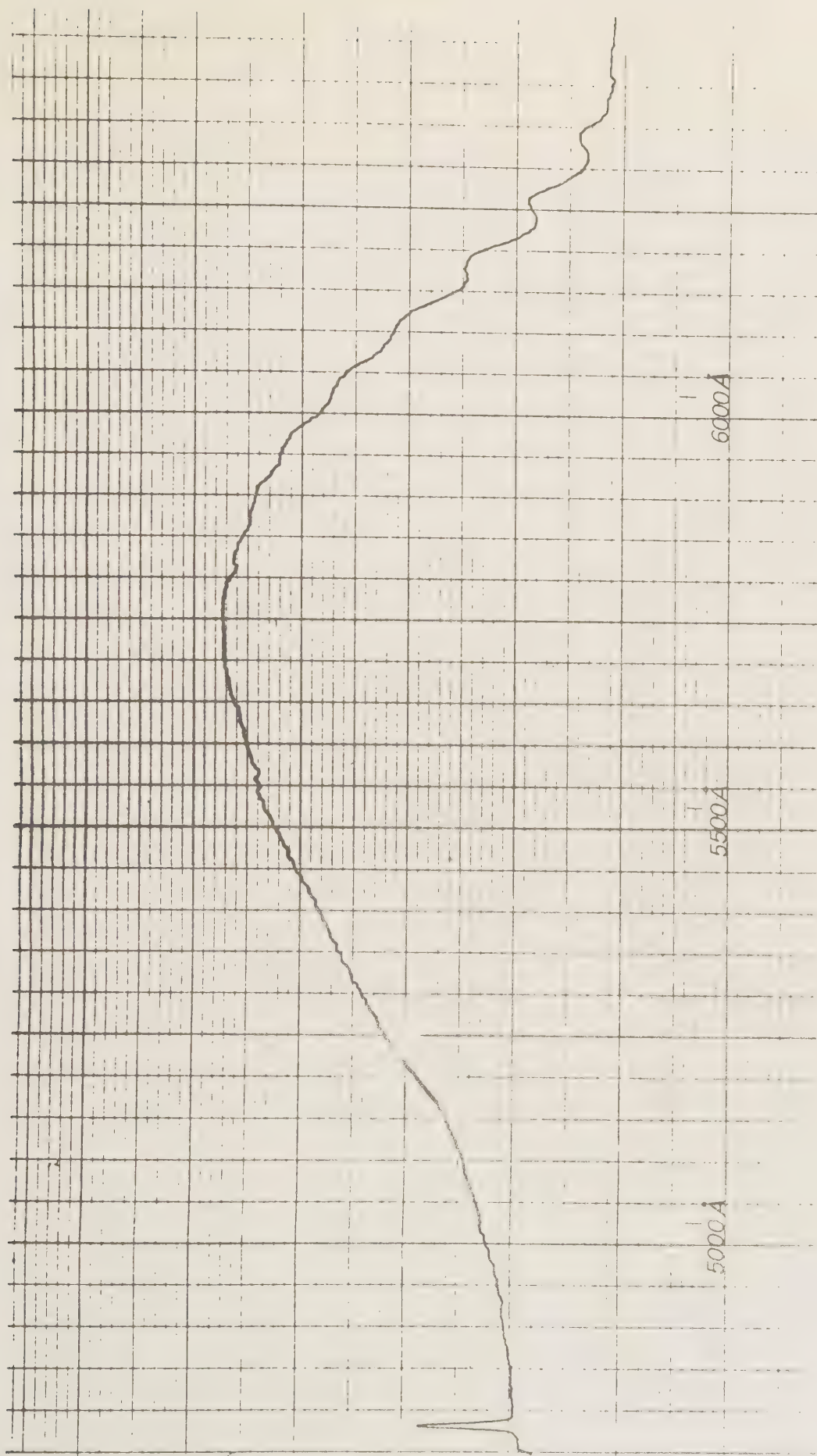


Figure 15. Bandes d'absorption ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ et ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ de V^{3+} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). $E \parallel C_3$

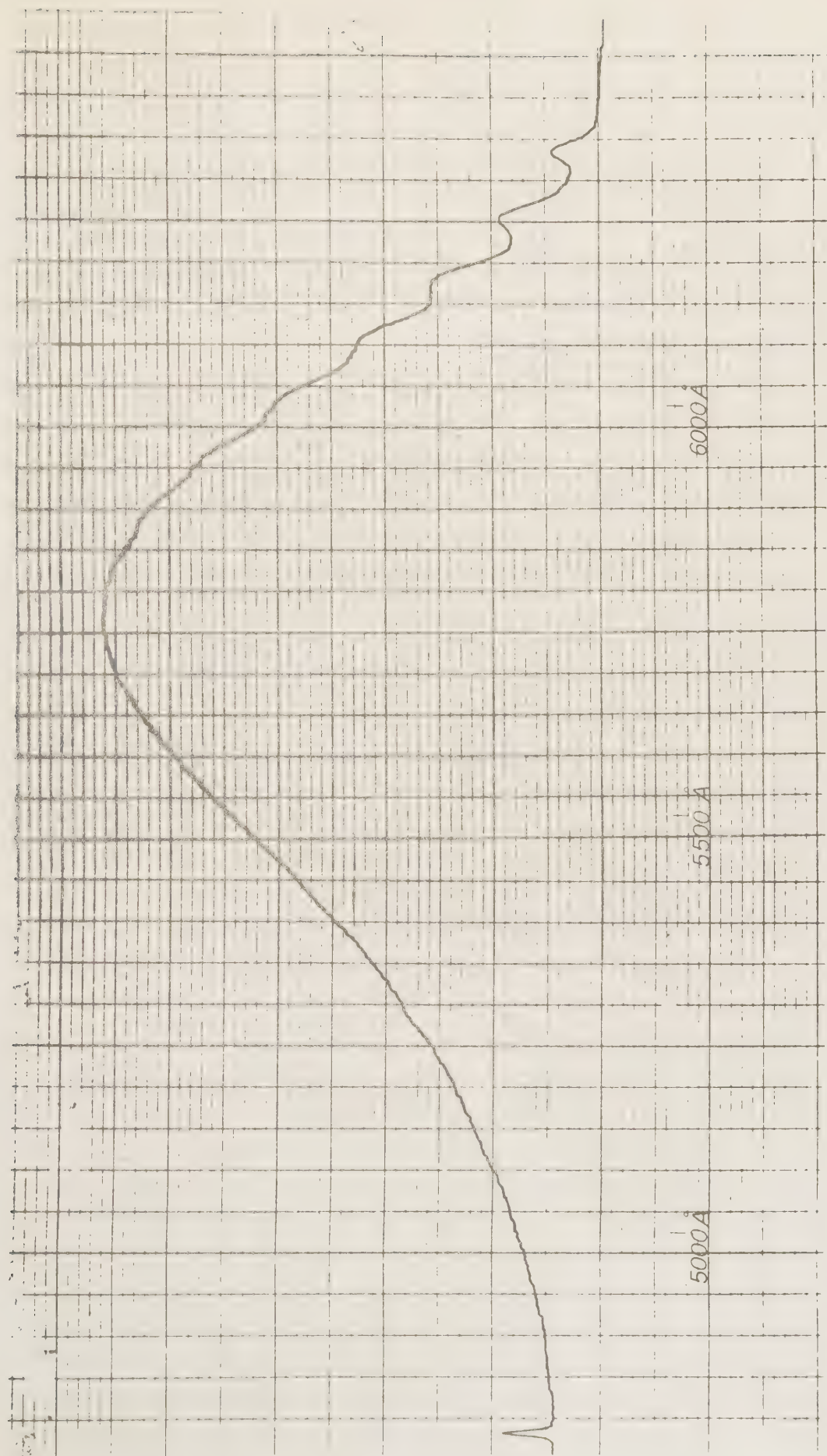


Figure 16 : Bande d'absorption ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ et ${}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$ de V^{3+} ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). *ELC*₃

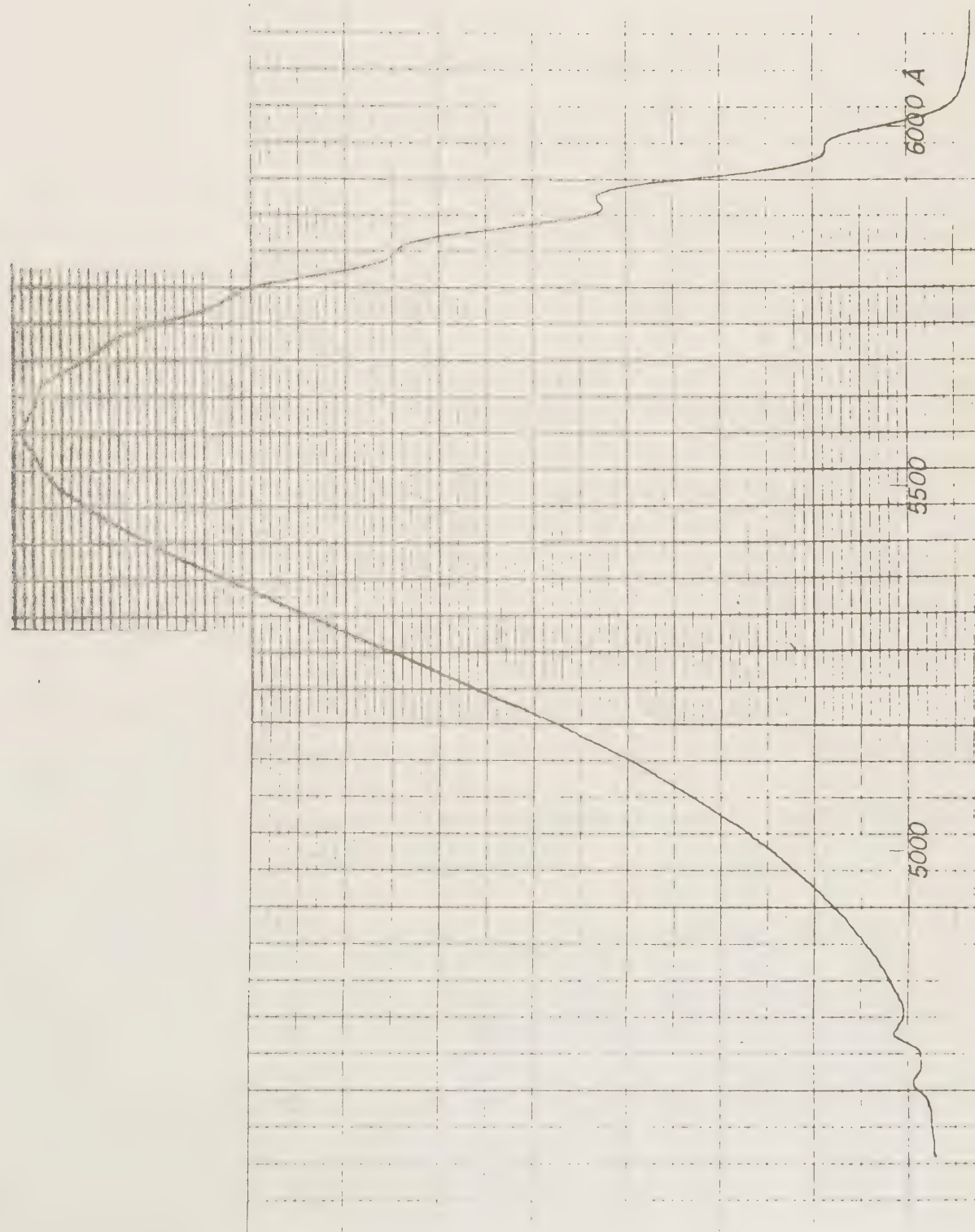


Figure 17 : Bande d'absorption ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ de $Cr^{3+}(\alpha \cdot Al_2O_3)$.

S_A désignant le facteur d'Huang et Rhys pour un mode α_{1g} . On peut calculer $V_A = - \frac{t}{\sqrt{6} R}$ (Cf. Appendice I 2) et donc :

$$S_A (\hbar \omega_A)^3 = (21 \pm 5) \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}. \quad (28)$$

Une seconde équation pour déterminer S_A et $\hbar \omega_A$ est fournie par la position de la raie sans phonon.

Si l'on tient compte du champ trigonal qui déplace M_1 de $E_{\text{trig}} = 130 \text{ cm}^{-1}$ on a :

$$(29) \quad (M_1 - E_{zp} - E_{\text{trig}})_{V3+} = S_A \hbar \omega_A + S_E \hbar \omega_E$$

La fréquence ω_E est donnée par la structure vibronique ($\hbar \omega_E = 200 \text{ cm}^{-1}$) et l'intensité de la raie sans phonon limite les valeurs de S_A et S_E car :

$$I_{zp} \neq e^{-S_A + S_E} \quad \text{soit :}$$

$$(30) \quad S_A + S_E = 5,3$$

Les équations (28, 29, 30) sont satisfaites pour :

$$S_E \neq 3,3 \quad S_A \neq 2 \quad \hbar \omega_A = 500 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs ne sont qu'approchées, compte tenu de l'incertitude sur les valeurs expérimentales, mais confirment l'hypothèse de SCOTT et STURGE.

Comparons maintenant les résultats obtenus à ceux du Chrome. Les valeurs de t sont semblables pour les deux ions :

$$(t)_{Cr3+} = (650 \pm 70) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$(t)_{V3+} = (620 \pm 80) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

on peut donc en déduire que le couplage avec la vibration α_{1g} doit être le même.

Expérimentalement, on a aussi l'égalité :

$$(M_1 - E_{zp} - E_{trig})_{V^{3+}} \neq (M_1 - E_{zp} + E_{trig})_{Cr^{3+}}$$

(Le champ trigonal n'est pas de même signe pour les deux ions).

Ces deux remarques sont en faveur d'un comportement semblable de V^{3+} et Cr^{3+} . Cependant l'examen du second moment M_2 montre une différence assez importante ($12 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$). Cela nous a conduits à considérer le couplage simultané aux modes e_g et t_{2g} .

NOTE : L'influence de la température est négligeable. Elle s'exprime par $\coth \frac{\hbar \omega}{2 kT}$ qui est ici pratiquement égal à 1.

2.2.3 HYPOTHESE D'UN COUPLAGE EGAL AVEC e_g ET t_{2g} .

L'hypothèse d'un couplage égal avec e_g et t_{2g} est le plus simple à envisager si l'on veut considérer deux modes. On suppose que les énergies Jahn-Teller sont égales et que la fréquence ω est la même pour chacun des modes.

Méthode des moments.

D'après ESCRIBE et HUGHES /26/ :

$$(M_1 - E_{zp} - E_{trig}) = S_A \hbar \omega_A + S \hbar \omega$$

S étant tel que $S = S_E = S_T$;

Alors, on trouve $S = 3$.

(On a pris $S \hbar \omega$ au lieu de $(S+1) \hbar \omega$ pour la contribution des modes $e_g + t_{2g}$ car notre cas est différent de celui trouvé par ESCRIBE /26/ en ce sens que le champ trigonal intervient pour séparer les deux puits correspondant à e_g et t_{2g}).

Le second moment s'écrit /29/ :

$$(M_2)_{V^{3+}} = S_A (\hbar \omega_A)^2 + S (\hbar \omega_E)^2 + \frac{3}{2} S (\hbar \omega_T)^2$$

La différence $(M_2)_{V^{3+}} - (M_2)_{Cr^{3+}}$ est alors obtenue égale à $\frac{3}{2} S (\hbar \omega)^2$, soit $(18.10^4) \text{ cm}^{-2}$.

Cette hypothèse fournit donc un meilleur accord que celle ne prenant compte que d'un seul mode e_g . Voyons ce qui en résulte pour les déformations.

Déformations :

L'hypothèse du couplage égal nous conduit à prendre $V_T / V_E = \sqrt{2}$ comme il est montré dans l'appendice. Pour calculer la forme du puits de potentiel correspondant on doit diagonaliser la sous-matrice écrite sur la base ψ_{A_1}, ψ_{E_+} :

$$(31) \begin{pmatrix} -2\delta - \sqrt{2} V_t Q_0 & -\sqrt{2} V'_e Q_x + \frac{V'_t}{\sqrt{2}} Q_x^t \\ -\sqrt{2} V'_e Q_x + \frac{V'_t}{\sqrt{2}} & \delta - V_e Q_x + \frac{V''_t}{\sqrt{2}} Q_0^t - V_t Q_x^t \end{pmatrix}$$

On fait l'approximation d'une symétrie cubique $V_t = V'_t = V''_t$ et $V_e = V'_e$

La symétrie trigonale empêche de se référer au modèle d'O'BRIEN^{/41/} où la surface équipotentielle est une surface sphérique à deux dimensions. Par hypothèse les énergies Jahn-Teller sont égales dans les directions

Q_x^e et $(\frac{2\sqrt{2}}{3} Q_x^t - \frac{1}{3} Q_0)$. Pour ces directions la distorsion Jahn-

Teller est bien connue, mais que se passe-t-il dans d'autres directions ?

En fonction des coordonnées x, y, z , du système trigonal, on a les propriétés de transformation suivante :

$$Q_x^e \sim x^2 - y^2 + 2\sqrt{2} xz$$

$$Q_y^e \sim 2(-xy + \sqrt{2} yz)$$

$$Q_0 \sim 2z^2 - x^2 - y^2$$

$$Q_x^t \sim \sqrt{2} (x^2 - y^2) - 2xz$$

$$Q_y^t \sim -2\sqrt{2} xy - \sqrt{2} yz$$

On peut paramétrer ces distorsions en fonction des coordonnées (q, θ, φ) attachées au système trigonal. On obtient :

$$Q_x^e = \frac{q}{2} (\sin^2 \theta \cos 2\varphi + \sqrt{2} \sin 2\theta \cos \varphi)$$

$$Q_y^e = \frac{q}{2} (-\sin^2 \theta \sin 2\varphi + \sqrt{2} \sin 2\theta \sin \varphi)$$

$$Q_x^t = \frac{q}{2} (\sqrt{2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi - \sin 2\theta \cos \varphi)$$

$$Q_y^t = \frac{q}{2} (\sqrt{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi - \sin 2\theta \sin \varphi)$$

$$Q_o = \frac{q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

La norme de ces fonctions est calculée dans les directions correspondantes aux distorsions e_g et t_{2g} , c'est-à-dire pour les angles θ_E et θ_T tels que :

$$\cos \theta_T = -\frac{1}{3} \quad \text{et} \quad \cos \theta_E = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\sin \theta_T = \frac{2\sqrt{2}}{3} \quad \text{et} \quad \sin \theta_E = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

La figure (2) montre que les deux autres directions de distorsion se déduisent de $\varphi = 0$ par des rotations de $\varphi = \pm \frac{2\pi}{3}$. La norme de Q_x^t et de Q_o est choisie telle que pour $\theta = \theta_T$ et $\varphi = 0$, on obtienne $Q_x^t = \frac{2\sqrt{2}}{3} q$ et $Q_o = -\frac{1}{3} q$. Pour une direction θ quelconque on peut donc déduire quelle est la direction de la distorsion correspondante, θ varie entre θ_T et 0.

Calcul de la forme du puits de potentiel.

En choisissant une valeur de l'énergie Jahn-Teller de l'ordre de 1100 cm^{-1} on peut, compte tenu de la relation $V_T = \sqrt{2} V_e$, calculer l'abaissement d'énergie pour un angle θ quelconque.

Par exemple pour $\theta = \frac{\pi}{4}$ on détermine :

$$\langle \Phi'_3 | Q_x^t | \Phi'_3 \rangle = \frac{q}{4} (\sqrt{2} - 2)$$

$$\langle \Phi'_3 | Q_x^e | \Phi'_3 \rangle = \frac{q}{4} (1 + 2\sqrt{2})$$

$$\langle \Phi'_3 | Q_o | \Phi'_3 \rangle = \frac{q}{4}$$

Si l'on reporte dans (31) la sous-matrice à diagonaliser devient :

$$\begin{pmatrix} -2\delta - \frac{1}{2} V_e \rho & -\frac{3}{2} V_e \rho \\ -\frac{3}{2} V_e \rho & \delta - \frac{1}{2} V_e \rho \end{pmatrix}$$

On trouve $E_{JT} \neq 8,25$ avec $V_e \rho = 8\delta$. L'abaissement d'énergie de Jahn-Teller est supérieur à ce que l'on trouve pour les puits E_g et T_{2g} pris séparément. En particulier on trouve le minimum pour $\theta = 0$ c'est-à-dire pour la distorsion Q_o . Cette forme du puits de potentiel est incompatible avec nos résultats expérimentaux qui démontrent la présence de trois puits dont la dégénérescence est levée par la déformation. On peut cependant remarquer que c'est la présence de la distorsion Q_o qui a conduit à ce résultat. Or, en symétrie trigonale la dégénérescence d'une vibration t_{2g} est levée. Elle est décomposée en deux vibrations $e' + \alpha_1$ que nous pouvons considérer séparément.

2.2.4 Hypothèse d'un couplage égal e_g et e' (provenant de t_{2g}).

Déformations.

On suppose tout d'abord que les Q_o soient négligeables, c'est-à-dire par exemple que la fréquence de ω_1 soit très différente de ω . La forme du puits de potentiel est alors calculée d'une manière analogue

à la précédente en supprimant le terme Q_0 . La figure (18) représente les variations de l'énergie Jahn-Teller en fonction du paramètre θ . Les puits sont séparés par une "bosse" ΔH , qui pour notre valeur d'essai $V \rho \neq 1100 \text{ cm}^{-1}$, est haute de 300 cm^{-1} .

$$H \neq \frac{3}{2} \hbar \omega$$

Cette barrière est donc aisément "sautée" ou franchie par effet tunnel. Pour vérifier notre modèle le calcul de α et β est important. Les valeurs mesurées à l'aide des déformations sont des valeurs moyennes sur le puits et non pas des valeurs en un point correspondant à l'un ou l'autre puits. Il nous faut donc évaluer cette valeur moyenne. Nous avons vu (III.11) que les fonctions d'onde étaient peu différentes des fonctions d'onde en symétrie cubique. O. BRIEN ^{/4/} a calculé (équation 2.15, réf. 4) la fonction d'onde électronique de l'état fondamental.

$$\psi = \sin \theta' \cos \varphi' \psi_{\xi} + \sin \theta' \sin \varphi' \psi_{\eta} + \cos \theta' \psi_{\zeta}$$

Les angles (θ', φ') sont repérés dans la base (X', Y', Z') . Ecrivons cette fonction dans la base trigonale (X, Y, Z) .

La matrice T permet de passer des coordonnées cubiques (X', Y', Z') aux coordonnées trigonales (X, Y, Z) et des fonctions cubiques aux fonctions trigonales $\psi_{A_1}, \psi_{E_+}, \psi_{E_-}$

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

Ces deux transformations permettent de calculer

$$\psi = (\sin \vartheta \cos \varphi) \psi_{E_+} + \sin \theta \sin \varphi \psi_{E_-} + \cos \theta \psi_{A_1}$$

Nous avons évalué la fonction d'onde électronique $\alpha \psi_{E_+} + \beta \psi_{A_1}$ dans le plan (X O Y), c'est-à-dire pour l'angle $\varphi = 0$.

On obtient alors :

$$\psi = \sin \theta \psi_{E_+} + \cos \theta \psi_{A_1}$$

Les paramètres α et β s'écrivent donc :

$$\alpha = \sin \theta \quad \text{et} \quad \beta = \cos \theta$$

A partir de ces expressions on peut évaluer :

$$\alpha^2 + 2\sqrt{2} \alpha\beta = \sin^2 \theta + 2\sqrt{2} \sin \theta \cos \theta$$

et

$$\alpha^2 - \sqrt{2} \alpha\beta = \sin^2 \theta - \sqrt{2} \sin \theta \cos \theta$$

qui sont les coefficients représentant la réduction des constantes b_e et b_t (§ 1.3.2).

Lorsqu'on mesure le déplacement des raies sous l'influence de la déformation c'est la valeur moyenne de ces coefficients qu'on observe :

$$\langle \alpha^2 + 2\sqrt{2} \alpha\beta \rangle = \frac{\int (\sin^2 \theta + 2\sqrt{2} \sin \theta \cos \theta) d\theta}{\int d\theta}$$

et

$$\langle \alpha^2 - \sqrt{2} \alpha\beta \rangle = \frac{\int (\sin^2 \theta - \sqrt{2} \sin \theta \cos \theta) d\theta}{\int d\theta}$$

La figure (18) permet de choisir les bornes d'intégration θ_1 et θ_2 . La probabilité de présence est maximale au centre de chacun des puits et sur toute la partie comprise entre eux à cause du recouvrement des fonctions d'onde. On a donc choisi $\theta_1 = 54^\circ$ et $\theta_2 = 126^\circ$.

On trouve :

$$\langle \alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta \rangle = 0,88 \quad \langle \alpha^2 - \sqrt{2}\alpha\beta \rangle = 0,88$$

Ces valeurs sont égales, car la valeur moyenne de $\alpha\beta$ est nulle sur l'intervalle considéré.

Si l'on suppose que b_e et b_t sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour $\text{Cr}^{3+}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ /13/ on a :

$$b_e = (112 \pm 15) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$b_t = (258 \pm 300) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

On peut choisir entre les deux systèmes (27) celui qui est compatible avec ces données. On prend alors $a' > 0$ pour lequel on calcule les valeurs suivantes :

$$b_e = \left(\frac{105 \pm 40}{0,88} \right) \cdot 10^2 = - (120 \pm 40) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$b_t = - \left(\frac{415 \pm 60}{0,88} \right) \cdot 10^2 = - (470 \pm 60) \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

Connaissant le signe de b' et a' il est alors possible d'évaluer le rapport $\frac{V_t}{V_e}$ (Appendice I).

$$V_t = \frac{b' - \sqrt{2} a'}{\langle \alpha^2 - 2\alpha\beta \rangle \sqrt{24} R} = \frac{620 \pm 90}{0,88 \sqrt{24} R}$$

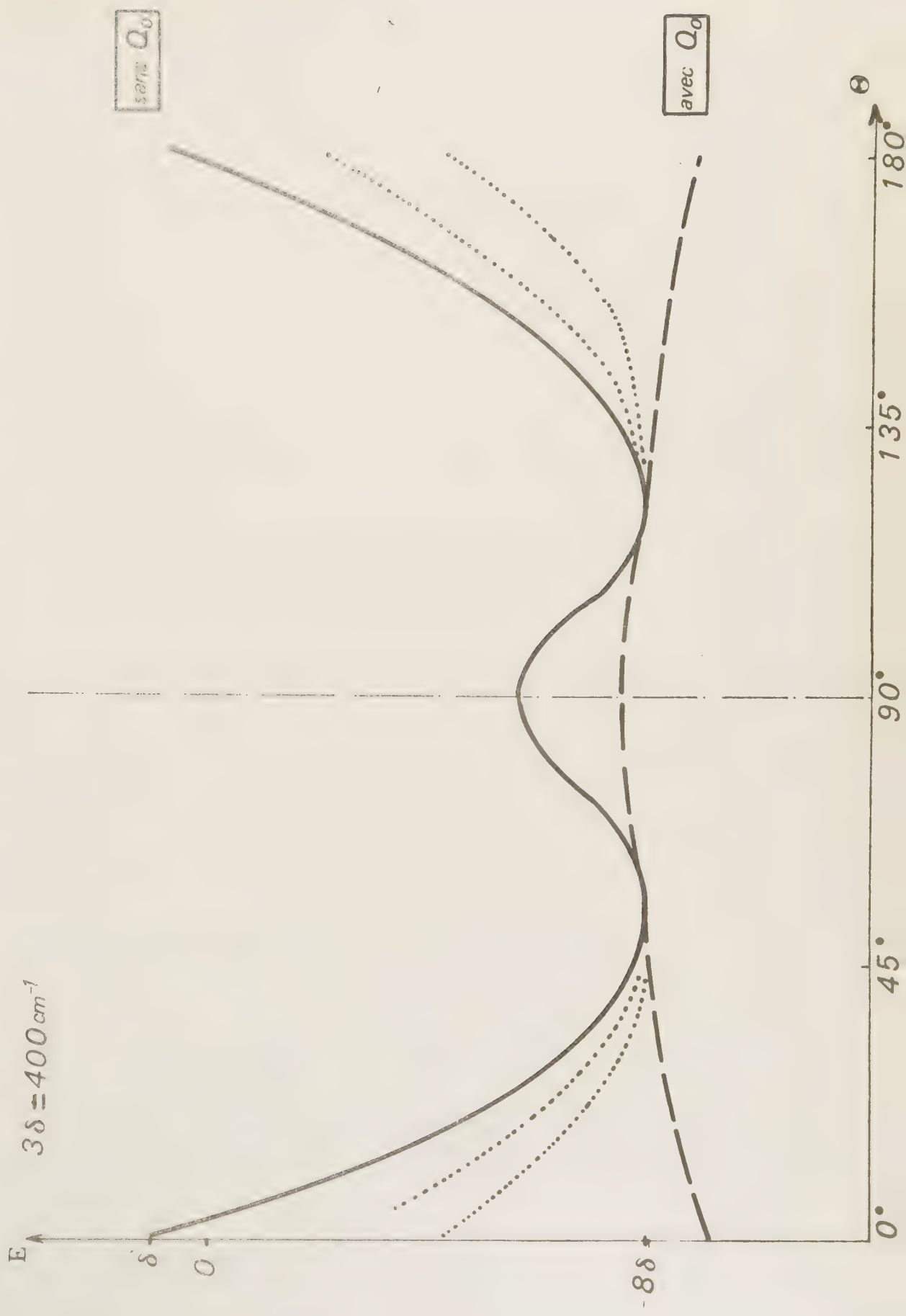
et

$$V_e = \frac{b'/2 + \sqrt{2} a'}{\langle \alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta \rangle \sqrt{12} R} = \frac{160 \pm 60}{0,88 \sqrt{12} R}$$

D'où :

$$\frac{V_t}{V_e} = \frac{620 \pm 90}{(160 \pm 60) \sqrt{2}} = 2,7 \pm 0,7$$

Figure 18 : Forme du puits de potentiel en l'absence ou en présence de la distorsion Q_0



Comparons alors les énergies Jahn-Teller dans les deux puits correspondant à $\theta = 54^\circ$ et $\theta = 126^\circ$.

Pour $\theta = 54^\circ$ la seule distorsion existante est Q_x^e correspondant donc au mode e_g . L'énergie Jahn-Teller est donc égale à :

$$E_{JT}(e_g) = \frac{(\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta)^2 V_e^2}{2\mu \omega_E^2}$$

soit, puisque dans ce puits $\alpha^2 + 2\sqrt{2}\alpha\beta = 2$ et $E_{JT}(e_g) = \frac{2 V_e^2}{\mu \omega_E^2}$

Pour $\theta = 126^\circ$ la distorsion est un mélange de Q_x^e et de Q_x^t . En symétrie cubique dans le cas du mélange $e_g + t_{2g}$, l'énergie est partout la même ^{/4/} et donc en particulier elle est égale pour $\theta = 126^\circ$ et $\theta = 108^\circ$.

Pour $\theta = 126^\circ$ la distorsion Q_o est toujours nulle :

$$Q_o = -\frac{q}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) = 0.$$

L'énergie n'est donc pas modifiée, que l'on considère ou non la vibration α_{1g} (correspondant à Q_o).

L'énergie Jahn-Teller s'écrit donc comme pour $\theta = 108^\circ$ en présence de Q_o , soit :

$$E_{JT} = \frac{V_T^2}{\mu \omega_T^2}$$

L'égalité des énergies dans les deux puits conduit à :

$$\frac{V_T^2}{\mu \omega_T^2} = \frac{2 V_e^2}{\mu \omega_E^2} \quad (32)$$

En tenant compte du rapport V_t/V_e calculé ($V_t/V_e = 2,74$), il faut admettre pour vérifier l'égalité (32) ci-dessus que $\omega_E \neq \omega_T$

$$\left(\frac{\omega_T}{\omega_E}\right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{V_t}{V_e}\right)^2$$

soit :
$$\frac{\omega_E}{\omega_T} = 1,94 \pm 0,47.$$

Choisissant $\hbar \omega_E = 200 \text{ cm}^{-1}$, on trouve :

$$\hbar \omega_T = 400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$$

Cela nous permet donc d'expliquer les valeurs des constantes correspondant aux déformations. Nous avons cependant dû modifier le modèle initial, c'est-à-dire le couplage égal avec une même fréquence aux modes e_g et t_{2g} . Le modèle final se résout en deux modes E de fréquence et de nature différentes, l'un provenant d'une vibration t_{2g} de la symétrie cubique.

Méthode des moments.

Revenons à l'analyse de la bande pour voir quelles sont les implications de nos hypothèses. Les moments d'ordre 0 ou 1 ne sont pas affectés. L'énergie Jahn-Teller étant supposée égale pour les deux modes, nous définissons :

$$S_T \hbar \omega_T = S_E \hbar \omega_E \quad \text{d'où :}$$

$$S_T = S_E \frac{\omega_E}{\omega_T} \neq \frac{S_E}{2}$$

Le second moment est modifié par le fait de supprimer la vibration Q_0 . Le calcul de l'Appendice II conduit à la formule

$$M_2 = S_A (\hbar \omega_A)^2 + S_E (\hbar \omega_E)^2 + \frac{5}{4} S_T (\hbar \omega_T)^2$$

Numériquement, nous obtenons la différence $(M_2)_{V^{3+}} - (M_2)_{Cr^{3+}}$

$$(M_2)_{V^{3+}} - (M_2)_{Cr^{3+}} = \frac{5}{4} \left(\frac{3}{2} \right) (400 \pm 100)^2 = (30 \pm 13) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$$

L'écart entre cette valeur et celle que l'on mesure $(12 \pm 4) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ne peut être considéré comme réellement significatif, compte tenu de l'incertitude sur les mesures. En réalité, les résultats de l'étude des spectres sous contrainte semblent plus sûrs et le fait qu'il n'y ait pas de grand désaccord avec la méthode des moments est un point intéressant à signaler.

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons effectué les mesures du déplacement de la raie sans phonon de la transition ${}^3A_2 \longrightarrow {}^3T_2$ de l'ion V^{3+} dans le corindon sous l'effet d'une contrainte ou d'une élévation de température. Le but de notre étude étant de déterminer les modes de vibration intervenant dans le couplage Jahn-Teller agissant sur l'état 3T_2 nous nous sommes affranchis des phénomènes provenant du fondamental en mesurant les déplacements thermiques et sous l'effet d'une déformation, de la transition ${}^3A_2 \longrightarrow {}^1A_1$. Les résultats obtenus pour le niveau 3T_2 ne sont pas directement explicables par l'interaction avec un seul mode e_g . La validité du modèle utilisé dans ce travail semble toutefois assuré car il fournit de bons résultats pour l'ion Cr^{3+} dans la même matrice ($\alpha - Al_2O_3$) (13). Nous avons donc envisagé le couplage égal avec les modes e_g et t_{2g} , le modèle décrit par O'BRIEN devant toutefois être adapté pour tenir compte de la symétrie trigonale du site. Finalement pour rendre compte de la présence de trois puits de potentiel mis en évidence par l'existence de trois raies séparées par la déformation nous avons fait la supposition qu'il existait deux modes E de nature différente. En choisissant des fréquences différentes pour chacun d'eux on obtient des énergies Jahn-Teller égales. Enfin, l'analyse par la méthode des moments met bien, elle aussi, en évidence une différence de comportement entre les ions V^{3+} et Cr^{3+} .

Il semble donc bien établi qu'il faille considérer un modèle à plusieurs modes pour expliquer l'effet Jahn-Teller de l'état 3T_2 .

APPENDICE I

1/ Calcul du rapport $\frac{V_t}{V_e}$.

Le rapport $\frac{V_t}{V_e}$ peut être calculé à partir des constantes b et a définies au paragraphe (A. III. 2) : il nous faut comparer les vibrations et déformations de même symétrie.

Soit, par exemple, la vibration Q_θ se transformant comme e_g

$$Q_\theta = \frac{1}{\sqrt{12}} \left(2 (Z_3 - Z_6) - (X_1 + X_4 - Y_2 + Y_5) \right) \quad (I)$$

qui peut se comparer à la déformation statique :

$$q'_1 = \frac{2 \epsilon_{z'z'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'}}{\sqrt{6}}$$

Le coefficient $\epsilon_{x'x'}$ du tenseur des déformations s'écrit :

$$\epsilon_{x'x'} = \frac{\Delta x'}{x'}$$

Si l'on se place en symétrie cubique et si R représente la distance de l'ion dopant à un ion du réseau, on a :

$$\Delta x' = R \epsilon_{x'x'}$$

Dans l'expression (I) de Q_θ , X_1 représente le déplacement de l'ion (1) dans la direction X . L'ion (4) est déplacé de la même quantité dans la direction opposée. On a donc :

$$\Delta x = |X_1| = |X_4| = R \epsilon_{x'x'} \quad (II)$$

On obtient des expressions semblables pour Δy et Δz .

En reportant dans (I) on trouve :

$$Q_{\theta} = \frac{2R}{\sqrt{12}} \left(2 \epsilon_{z'z'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'} \right) \quad (\text{III})$$

Nous avons vu (§ 1. 3. 2) qu'à la contrainte :

$$\frac{2 \epsilon_{z'z'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'}}{\sqrt{6}}$$

peut s'associer l'opérateur V_+^E . Cet opérateur peut s'exprimer en fonction des opérateurs V_+ et V_+' :

$$V_+^E = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(V_+ + \sqrt{2} V_+' \right) \quad (\text{IV})$$

Identifions les hamiltoniens correspondant à la déformation et à la vibration :

$$V_E Q_{\theta} = V_+^E \left(\frac{2 \epsilon_{z'z'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'}}{\sqrt{6}} \right)$$

Soit d'après (III) et (IV) :

$$V_E \frac{2R}{\sqrt{2}} = \left(\frac{2 \epsilon_{z'z'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'}}{\sqrt{6}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \left(V_+ + \sqrt{2} V_+' \right) \left(\frac{2 \epsilon_{z'z'} - \epsilon_{x'x'} - \epsilon_{y'y'}}{\sqrt{6}} \right)$$

Evaluons les deux membres de cette égalité entre les fonctions d'onde ψ_{E_+}

$$\begin{aligned} \langle \psi_{E_+} | V_E | \psi_{E_+} \rangle &= V \\ \langle \psi_{E_+} | V_+ | \psi_{E_+} \rangle &= \frac{b}{2\sqrt{2}} \\ \langle \psi_{E_+} | V_+' | \psi_{E_+} \rangle &= \frac{a}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

$$\text{Alors : } \sqrt{2} R V = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left(\frac{b}{2 \sqrt{2}} \right) + \sqrt{2} \left(\frac{2}{\sqrt{2}} \right) \right)$$

Soit :

$$V = \frac{1}{\sqrt{12} R} \left(\frac{b}{2} + \sqrt{2} a \right)$$

$$2/ \text{ Calcul de } V_A = - \frac{t}{R \sqrt{6}}$$

On compare ici la vibration :

$$Q_1 = \frac{(X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5 + Z_3 - Z_6)}{\sqrt{6}}$$

à la déformation :

$$q_1 = \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}}{\sqrt{6}}$$

Compte tenu de (II) on obtient :

$$Q_1 = \frac{2 R}{\sqrt{6}} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$$

Identifiant les deux hamiltoniens de déformation et de vibration, il vient :

$$V Q_1 = V \frac{2 R}{\sqrt{6}} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) = \frac{V}{\sqrt{3}} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$$

L'élément $\langle \psi_{A_2} | V_1 | \psi_{A_1} \rangle$ est voisin de zéro (III.2.1) alors

$$- \frac{t}{\sqrt{3}} = \langle \psi_{E_+} | V_1 | \psi_{E_+} \rangle$$

$$\text{En posant : } V_A = \langle \psi_{E_+} | V | \psi_{E_+} \rangle$$

$$\text{on obtient : } V_A = - \frac{t}{R \sqrt{6}}$$

APPENDICE II

Calcul du deuxième moment M_2 pour une vibration e' .

Comment est modifié le second moment M_2 lorsqu'on enlève la vibration Q_0 de l'ensemble des vibrations de t_{2g} ?

En l'absence de champ magnétique l'interaction spin-orbite est nulle au premier ordre. Le deuxième moment est alors donné par (24)

$$\langle E^2 \rangle = A^{-1} A_{V\ell} \langle X_\ell \sum_{\beta\beta'} \langle \alpha | P_\eta^\dagger | \beta \rangle \langle \beta | H_{EL} | \beta' \rangle \langle \beta' | H_{EL} | \beta \rangle \langle \beta | P_\eta | \alpha \rangle \rangle$$

avec les définitions données par ces auteurs.

Dans le cas que nous considérons, l'hamiltonien électron-réseau H_{EL} s'écrit :

$$H_{EL} = v_x Q_x^t + v_y Q_y^t$$

Pour montrer comment le calcul peut être conduit jusqu'à son terme, nous choisirons arbitrairement :

Etat électronique excité β : Etat T_1 $\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$

Etat fondamental α : Etat A_1

Polarisation η : polarisation y .

Il vient alors :

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle = A^{-1} A_{V\ell} \langle X_\ell | & | \langle A_1 | y | y \rangle |^2 (\langle K_y | v_x Q_x^t | y \rangle |^2 \\ & + \langle K_y | v_y Q_y^t | x \rangle |^2 + \langle y | v_y Q_y^t | z \rangle) X_\ell \rangle \end{aligned}$$

Or $|\langle A_1 | y | y \rangle|^2 = A$

Les éléments de matrice sont donnés par :

$$\langle E^2 \rangle = v^2 \langle \chi | (Q_x^t)^2 + \frac{3}{2} (Q_y^t)^2 | \chi \rangle$$

D'après MARKHAM /27/ :

$$\langle \chi | (Q_y^t)^2 | \chi \rangle = \langle \chi | Q_x^t | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2 M \omega} \coth \frac{1}{2} \beta$$

A 77 K l'influence de la température est négligeable. Alors :

$$\langle E^2 \rangle = \frac{5}{4} \frac{v^2 \hbar}{M \omega_T}$$

Par définition, on a $E_{JT} = S_T \hbar \omega_T = \frac{v^2}{M \omega_T^2}$

D'où :

$$\langle E^2 \rangle = \frac{5}{4} S_T (\hbar \omega_T)^2$$

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ ABRAGAM et PRYCE,
Proc. Phys. Soc. (London), A 63, 409, (1950).
- /2/ M.D. STURGE,
Solid State Physics, 20, 91, (1967).
- /3/ F.S. HAM,
In "Electron Paramagnetic Resonance" Plenum, New York,
(1971).
- /4/ M. O'BRIEN,
Phys. Rev., 187, 407, (1969).
- /5/ M. O'BRIEN,
J. Phys. C, Solid State, 4, 2524, (1971).
- /6/ R. ENGLMAN, M. CANER, S. TOAFF,
J. of Phys. Soc. of Japan, 29, 306, (1970).
- /7/ D.S. Mc CLURE,
J. of Chem. Phys., 36, 2757, (1962).
- /8/ R.E. NEWHAM et Y.M. de HAAN,
Z. Krist., 117, 235, (1962).
- /9/ P.J. STEPHENS,
J. Chem. Phys., 51, 1995, (1969).
- /10/ J.F. NYE,
"Physical Properties of Crystals", Clarendon Press,
Oxford, (1960).
- /11/ S. SUGANO, Y. TANABE, H. KAMIMURA,
"Multiplets of Transition-Metals Ions in Crystals",
Academic Press New York and London, (1970).

- /12/ R. LACROIX,
"Théorie des groupes en physique classique et quantique",
T. 3, Dunod, Paris, (1972).
- /13/ E. DUVAL, R. LOUAT et R. LACROIX,
Phys. Stat. Solid. (b), 50, 627, (1972).
- /14/ M. TINKHAM,
"Group Theory and Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill,
New York, (1964).
- /15/ R. LOUAT, A. LOUAT, E. DUVAL,
Phys. Stat. Solid. (b), 46, 559, (1971).
- /16/ S.N. JASPERSON et S.E. SCHNATTERLY,
"Review of Scientific Instruments", 40, 761, (1969).
- /17/ EDEL,
(Communication privée).
- /18/ H.B. HUNTINGTON,
Solid State Phys., 7, 282, (1958).
- /19/ R. LACROIX,
(à publier).
- /19/bis J.B. WACHTMAN, Jr., T.G. SCUDERI et G.N. CLECK,
J. Am. Ceram. Soc., 45, 811, (1962).
- /20/ H.U. RAHMAN et W.A. RUNCIMAN,
J. Phys. C, Solid State Phys., 4, 1576, (1971).
- /21/ STEDMAN,
J. Chem. Phys., 50, 1461, (1969).
- /22/ STEDMAN,
J. Chem. Phys., 51, 4123, (1969).
- /23/ D.B. FITCHEN,
"Physics of Color Centers", Academic Press New York, (1968).

- /24/ C.H. HENRY, S.E. SCHNATTERLY et C.P. SLICHTER,
Phys. Rev., A 137, 583, (1965).
- /25/ W.C. SCOTT et M.D. STURGE,
Phys. Rev., 146, 262, (1966).
- /26/ C. ESCRIBE et A.E. HUGHES,
J. Phys. C, Solid State Phys., 4, 2537, (1971).
- /27/ J.J. MARKHAM,
Rev. of Mod. Phys., 31, 956, (1969).
- /28/ R. LOUAT et E. DUVAL,
Phys. Stat. Sol., 42, K 93, (1970).
- /29/ Y. MERLE D'AUBIGNE et A. ROUSSEL,
Phys. Rev. B, 3, 1421, (1971).

Vu.

Les membres du jury :

Y. K. d'Almeida
E. D. l.
H. tch

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de *Nancy*

M. Dufour

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 5 décembre 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. Boidin
J. BOIDIN

